

PCT/EP00/06286

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To: Commissioner US Department of Commerce United States Patent and Trademark Office, PCT 2011 South Clark Place Room CP2/5C24 Arlington, VA 22202 ETATS-UNIS D'AMERIQUE		Date of mailing (day/month/year) 27 February 2001 (27.02.01)
Applicant's or agent's file reference PAT99194PCT		International application No. PCT/EP00/06286
Priority date (day/month/year) 12 July 1999 (12.07.99)	Applicant GROSS, Lutz-Werner et al	

International filing date (day/month/year) 05 July 2000 (05.07.00)	Priority date (day/month/year) 12 July 1999 (12.07.99)
---	---

1. The designated Office is hereby notified of its election made: <input checked="" type="checkbox"/> in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on: 17 January 2001 (17.01.01) <input type="checkbox"/> in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:	
2. The election <input checked="" type="checkbox"/> was <input type="checkbox"/> was not made before the expiration of 18 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer S. Matla Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

EP0006286

Form PCT/IB/331 (July 1992)

PATENT COOPERATION TREATY
PCT
INTERNATIONAL SEARCH REPORT
(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference PAT99194PCT	FOR FURTHER ACTION see Notification of Transmittal of International Search Report (Form PCT/ISA/220) as well as, where application, item 5 below.	
International application No. PCT/EP00/06286	International filing date (day/month/year) 05/07/2000	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 12/07/1999
Applicant BASF COATINGS AG		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 2 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. ☐ Certain claims were found unsearchable (See Box I)
2. ☐ Unity of invention is lacking (See Box II)
3. ☐ The international application contains disclosure of a nucleotide and/or amino acid sequence listing and the international search was carried out on the basis of the sequence listing

☐ filed with the international application.
☐ furnished by the applicant separately from the international application.

☐ but not accompanied by a statement to the effect that it did not include matter going beyond the disclosure in the international application as filed
☐ transcribed by this Authority.
4. With regard to the title,

☒ the text is approved as submitted by the applicant
☐ the text has been established by this Authority to read as follows:
5. With regard to the abstract,

☒ the text is approved as submitted by the application
☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box III. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.
6. Figure No. ☐ as suggested by the applicant ☒ None of the figures

☐ because the applicant failed to suggest a figure.
☐ because this figure better characterizes the invention.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPK 7 C09D175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation search (classification system followed by classification symbols)

IPK 7 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data based consulted during the international search (name of data based and, where practicable, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 590 484 A (BASF) 6. April 1994 (1994-04-06) Page 2, Line 54 - Page 7, Line 39; See claims 1, 14-17; Example 1, 2 ---	1
A	DE 197 05 219 A (BASF COATINGS) 13. August 1998 (1998-08-13) Page 2, Line 62 - Page 8, Line 60 Page 11, Line 64 - Page 12, Line 20; See claims ----	1

	Future documents are listed in the continuation of Box C	X	See patent family annex.
*	Special categories of cited documents:	"I"	later document published after the international filing date or priority
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to person skilled in the art.
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
"O"	document referring to an oral disclosure, use exhibition or other means		
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actuarial completion of the international search		Date of mailing of the international search report	
30. October 2000		08/11/2000	
Name and mailing address of the ISA/		Authorized officer	
Euroïisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70)340-2040 Tx 31 651 epo nl, Fax (+31-70)340-3016		Bourgonje, A.	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 590484 A	06-04-1994	US 5326815 A	05-07-1994
		CA 2106700 A	30-03-1994
		DE 69317972 D	20-05-1998
		DE 69317972 T	17-12-1998
		JP 62 12123 A	02-08-1994

DE 19705219 A	13-08-1998	AU 6096598 A	08-09-1998
		BR 9807348 A	25-04-2000
		WO 9836034 A	20-08-1998
		EP 0960174 A	01-12-1999
		ZA 9801056 A	17-09-1998

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts PAT99194PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 06286	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 05/07/2000
(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 12/07/1999	
Anmelder BASF COATINGS AG	

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 26 SEP 2001

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts PAT99194PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06286	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 05/07/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 12/07/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C09D175/04		
Anmelder BASF COATINGS AG et al.		



- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser **BERICHT** umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☐ Außerdem liegen dem Bericht **ANLAGEN** bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 17/01/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 24.09.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Müller, M Tel. Nr. +49 89 2399 8665 

I. Grundlag des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-59 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-16 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
 - ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
 - ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).
3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
 - ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
 - ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06286

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-16
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-16
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-16
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

zu Punkt V

Die vorliegende Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen wäßrigen Beschichtungsstoff, enthaltend,

- (A) einen spezifischen Polyester,
- (B) ein wasserlösliches oder wasserdispersierbares Polyurethanacrylat,
- (C) ein Aminoplastharz und
- (D) ein Pigment und/oder Füllstoff.

Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung des Beschichtungsstoffes, die Verwendung des Beschichtungsstoffes als Lack, ein Verfahren zur Herstellung von Lackierungen, die daraus resultierenden Lackierungen sowie ein die Lackierungen enthaltendes Substrat.

Zitierte Dokumente

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

- D1: DE 197 05 219 A (BASF COATINGS) 13. August 1998 (1998-08-13) in der Anmeldung erwähnt
- D2: EP-A-0 590 484 (BASF) 6. April 1994 (1994-04-06)

Neuheit und erfinderische Tätigkeit (Artikel 33(2) and (3) PCT)

Auf Seite 12 von D1 wird unter Punkt 4.1 ein Wasserbasislack beschrieben, der

- (a) ein Polyurethanacrylat,
 - (b) ein Melaminharz und
 - (c) ein Pigment
- enthält.

Der beanspruchte Beschichtungsstoff unterscheidet sich von dem in D1 offenbarten Wasserbasislack dadurch, daß der beanspruchte Beschichtungsstoff zusätzlich einen spezifischen Polyester enthält.

Das Problem der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung von Unidecklacken mit gutem Verlauf, Glanz, Decklackstand, Härte und Chemikalienbeständigkeit. Dieses Problem wird durch die erfindungsgemäße

Zusammensetzung gelöst.

Eine Zusammensetzung, die den spezifischen Polyester der erfindungsgemäßen Zusammensetzung als zusätzliche Komponente enthält, wird in D1 weder beschrieben noch nahegelegt, geschweige denn, daß ein Hinweis darauf vorliegt, daß ein Lack mit den gewünschten Eigenschaften durch die Zugabe dieses Polyesters erhalten werden kann. Auch in D2 wird ein solcher Polyester als Komponente eines Beschichtungsstoffes weder offenbart noch nahegelegt. Somit ist die vorliegende Anmeldung neu und erfinderisch gegenüber D1 und D2.

zu Punkt VIII

(A) In Unteranspruch 10 wird die Herstellung des Polyurethanacrylats beschrieben. Als Komponente B1 wird ein Polyurethanharz und als Komponente B2 ein olefinisch ungesättigtes Monomer eingesetzt. Diese Monomere müssen nicht notwendigerweise eine Acrylatgruppe enthalten. Somit umfaßt das beanspruchte Verfahren Ausgangsmaterialien, aus denen acrylatfreie Polyurethane herstellbar sind. Anspruch 10 steht daher im Widerspruch zu sich selbst.

(B) Es ist nicht deutlich, was unter "###-Caprolacton" (Seite 22, Zeile 29, Seite 23, Zeile 6), "###-ständigem Kohlenstoffatom" (Seite 25, Zeile 5 - 6), "###,###-Dimethylolalkansäuren" (Seite 25, Zeile 12), "###,###-Diaminovaleriansäure" (Seite 25, Zeile 18) zu verstehen ist. Es ist des weiteren nicht deutlich, worauf sich "m" und "R⁸" in Zeile 30 auf Seite 22 bezieht.

(C) Der Ausdruck "und Vergleichsversuche" auf Seite 53, Zeile 14 ist unklar, da in der vorliegenden Anmeldung keine Vergleichsversuche enthalten sind.

Translation
10/030307

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference PAT99194PCT	FOR FURTHER ACTION	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/EP00/06286	International filing date (day/month/year) 05 July 2000 (05.07.00)	Priority date (day/month/year) 12 July 1999 (12.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09D 175/04		
Applicant BASF COATINGS AG		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.	
2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.	
<input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).	
These annexes consist of a total of _____ sheets.	
3. This report contains indications relating to the following items:	
I <input checked="" type="checkbox"/>	Basis of the report
II <input type="checkbox"/>	Priority
III <input type="checkbox"/>	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV <input type="checkbox"/>	Lack of unity of invention
V <input checked="" type="checkbox"/>	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI <input type="checkbox"/>	Certain documents cited
VII <input type="checkbox"/>	Certain defects in the international application
VIII <input checked="" type="checkbox"/>	Certain observations on the international application

RECEIVED
JUN 06 2002
TC 1700

Date of submission of the demand 17 January 2001 (17.01.01)	Date of completion of this report 24 September 2001 (24.09.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/06286

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages _____ 1-59 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages _____ 1-16 _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/06286

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1 - 16	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 16	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 16	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The present invention

The present invention pertains to an aqueous coating substance containing

- (A) a specific polyester,
- (B) a water-soluble or water-dispersible polyurethane acrylate,
- (C) an aminoplast resin and
- (D) a pigment and/or filler.

The invention also pertains to a method for preparing the coating substance, the use of the coating substance as a lacquer, a method for preparing lacquers, the resulting lacquers and a substrate containing the lacquers.

Citations

This report makes reference to the following documents:

- D1: DE-A-197 05 219 (BASF COATINGS) 13 August 1998
(1998-08-13) mentioned in the application
- D2: EP-A-0 590 484 (BASF) 6 April 1994 (1994-04-06)

Novelty and inventive step (PCT Article 33(2) and (3))

A water-based lacquer which contains

- (a) a polyurethane acrylate,

.../...

(Continuation of V.2)

(b) a melamine resin and

(c) a pigment

is described in item 4.1 on page 12 of D1.

The claimed coating substance differs from the water-based lacquer disclosed in D1 in that the claimed coating substance additionally contains a specific polyester.

The problem addressed by the present invention is to provide one-coat lacquers with good flow, gloss, finish coating conditions, hardness and chemical resistance. This problem is solved by the claimed composition.

A composition which contains the specific polyester of the claimed composition as an additional component is neither described nor suggested in D1; much less is there any hint that a lacquer with the desired properties can be obtained by adding this polyester. Nor does D2 disclose or suggest a polyester of this kind as a component of a coating substance.

The present invention is therefore novel and inventive in relation to D1 and D2.

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

(A) The production of the polyurethane acrylate is described in dependent Claim 10. A polyurethane resin is used as component B1 and an olefinically unsaturated monomer is used as component B2. These monomers need not necessarily contain an acrylate group. Consequently, the claimed method includes raw materials from which acrylate-free polyurethanes can be produced. Claim 10 is therefore inherently contradictory.

(B) It is not clear what is meant by "###-caprolactone" (page 22, line 29, page 23, line 6), "###-position carbon atom" (page 25, lines 5 - 6), "###,###-dimethylolalkanoic acids" (page 25, line 12), "###,###-diaminovaalerianic acid" (page 25, line 18). Nor is it clear to what "m" and "R⁸" in line 30 on page 22 refer.

(C) The expression "and comparative tests" on page 53, line 14 is unclear, because the present application does not contain any comparative tests.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Januar 2001 (18.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/04222 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 175/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06286

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. Juli 2000 (05.07.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 32 497.2 12. Juli 1999 (12.07.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1,
D-48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GROSS, Lutz-Werner

[DE/DE]; Gerhart Hauptmann Str. 27, D-45721 Haltern
(DE). MOORKAMP, Ludwig [DE/DE]; Paul-Klee-Weg
5, D-48165 Münster (DE). GRUMPE, Heinz-Ulrich
[DE/DE]; Schulze Bremer Str. 27, D-48308 Senden (DE).
POTH, Ulrich [DE/DE]; Albachtenerstr. 97 A, D-48163
Münster (DE).

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, D-40878
Ratingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: AQUEOUS COATING SUBSTANCE, METHOD FOR ITS PRODUCTION AND ITS USE

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGER BESCHICHTUNGSSTOFF, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND SEINE VER-
WENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous coating substance that contains A) at least one water-soluble or water-dispersible polyester that is produced from a) a mixture that contains a) 1) 40 to 80 mole percent of at least one aliphatic or cycloaliphatic polycarboxylic acid or at least one esterifiable derivative of an aliphatic or cycloaliphatic polycarboxylic acid or a mixture of at least two of said starting products, a) 2) 20 to 60 mole percent of at least one aromatic polycarboxylic acid, at least one esterifiable derivative of an aromatic polycarboxylic acid or a mixture of at least two of these starting products; a) 2) at least 60 mole percent of at least one aliphatic or cycloaliphatic polyols that contains at least one structural element $-C(R^1R^2)-CH_2OH$ in the molecule, wherein the residues R^1 and R^2 represent aliphatic, cycloaliphatic or aromatic carbohydrate groups with 1 to 20 carbon atoms or methylol groups, or a mixture of at least two of these starting products; B) at least one water-soluble or water-dispersible polyurethane acrylate, C) at least one aminoplast resin that is water-soluble or water-dispersible as such or in the presence of the components (A) and (B) and D) at least one color- or effect- producing pigment and/or filler and optionally E) at least one polyisocyanate. The invention also relates to a method for producing said coating substance and to its use as plain coating lacquer and aqueous base varnish, especially as plain coating lacquers for coating the bodies of utility vehicles.

WO 01/04222 A1 (57) Zusammenfassung: Wässriger Beschichtungsstoff, enthaltend A) mindestens einen wasserlöslichen oder -dispergierbaren Polyester, herstellbar aus a) einem Gemisch, enthaltend a) 1) 40 bis 80 Mol-% mindestens einer aliphatischen oder cycloaliphatischen Polycarbonsäure oder mindestens eines veresterungsfähigen Derivats einer aliphatischen oder cycloaliphatischen Polycarbonsäure oder eines Gemisches mindestens zweier dieser Ausgangsprodukte, a) 2) 20 bis 60 Mol-% mindestens einer aromatischen Polycarbonsäure oder eines Gemisches mindestens zweier dieser Ausgangsprodukte; a) 2) mindestens 60 Mol-% mindestens eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyols, das im Molekül mindestens ein Strukturelement $-C(R^1R^2)-CH_2OH$, worin die Reste R^1 und R^2 für aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder für Methylolgruppen stehen, enthält, oder eines Gemisches mindestens zweier dieser Ausgangsprodukte; B) mindestens ein wasserlösliches oder -dispergierbares Polyurethanacrylat, C) mindestens ein Aminoplastharz, das als solches oder in der Gegenwart der Bestandteile (A) und (B) wasserlöslich oder -dispergierbar ist und D) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und/oder einen Füllstoff sowie gegebenenfalls E) mindestens ein Polyisocyanat; Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung als Unidecklack und Wasserbasislack, insbesondere als Unidecklack für die Lackierung von Nutzfahrzeugkarosserien.



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

2005220 2005220

Wäßriger Beschichtungsstoff, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen wäßrigen Beschichtungsstoff auf
5 der Basis von Polyestern, Polyurethanacrylaten, Aminoplastharzen und Pigmenten
und/oder Füllstoffen. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren
zur Herstellung des neuen wäßrigen Beschichtungsstoffs. Des weiteren betrifft die
vorliegende Erfindung die Verwendung des neuen Beschichtungsstoffs als
10 Unidecklack oder Wasserbasislack für die Herstellung ein- oder mehrschichtiger
farb- und/oder effektgebender Lackierungen, insbesondere für
Nutzfahrzeugkarosserien.

Wäßrige Beschichtungsstoffe auf der Basis von Polyacrylaten, Polyurethanen,
Polyestern, Aminoplastharzen und Pigmenten und/oder Füllstoffen sind aus den
15 europäischen Patenten EP-B-0 521 919 oder EP-B-0 593 454 bekannt. Diese
Beschichtungsstoffe weisen aufgrund ihres obligatorischen Gehalts an
Polyacrylaten einen erhöhten Feststoffgehalt, eine geringere Läuferneigung und
eine Stabilisierung gegenüber schwankender Scherbelastung auf. Letzteres führt
zu einem verbesserten Absetzverhalten, einer einfacheren Handhabbarkeit und
20 einer erhöhten Applikationssicherheit.

Bei den hierin fakultativ verwendeten Polyurethanen handelt es sich nicht um
Polyurethanacrylate.

25 Die fakultativ verwendeten Polyester sind erhältlich aus mindestens einen Polyol
und mindestens einer Polycarbonsäure und/oder mindestens einem
Polycarbonsäureanhydrid. Die Polyole bestehen überwiegend aus aliphatischen
Diolen, die mindestens ein alpha-Kohlenstoffatom enthalten, das sekundär, tertiär
oder Glied eines kohlenstoffhaltigen Ringsystems ist. Die Polycarbonsäuren
30 und/oder Polycarbonsäureanhydride bestehen aus aromatischen und/oder
cycloaliphatischen Polycarbonsäuren und aus Tri- und/oder Tetracarbonsäuren,

die so eingesetzt werden, daß sie im statistischen Mittel über mindestens zwei Carboxylgruppen in die Polyester eingebaut werden.

Die bekannten wäßrigen Beschichtungsstoffe können als Unidecklacke verwendet
5 werden. Bevorzugt werden sie aber als Wasserbasislacke für die Lackierung nach dem Naß-in-naß-Verfahren verwendet.

Wäßrige Beschichtungsstoffe auf der Basis von Polyurethanacrylaten, Polyestern, Aminoplastharzen und Pigmenten und/oder Füllstoffen sind aus dem europäischen
10 Patent EP-B-0 730 613 und der deutschen Patentschrift DE 197 05 219 A bekannt. Es wird zwar angegeben, daß die Polyurethanacrylate mit vielen zusätzlich eingesetzten Bindemitteln wie beispielsweise Aminoplastharzen und Polyesterharzen gut verträglich sind, diese zusätzlichen Bindemittel sind indes
15 sie angewendet werden sollen, näher spezifiziert. Auch diese bekannten Beschichtungsstoffe können als Unidecklacke verwendet werden. Bevorzugt werden sie indes als Wasserbasislacke für das Naß-in-naß-Verfahren verwendet.

Während im PKW-Bereich der Wechsel von Unidecklackierungen zu
20 Zweischichtdecklackierungen schon vor Jahren vollzogen und parallel hierzu die Entwicklung von Wasserbasislacken betrieben wurde, zeichnet sich bei den Nutzfahrzeugen noch kein Wechsel zu Zweischichtdecklackierungen ab. Grund hierfür ist der Aufwand, der bei den Applikationsanlagen betrieben werden müßte. Um Nutzfahrzeugkarosserien mit Zweischichtdecklackierungen zu versehen, wäre
25 eine Vollautomatisierung der Innenlackierung notwendig, weil die Innenräume bei der Zweischichtlackierung nicht begehbar wären, so daß zwei getrennte Applikationsvorrichtungen und eine zusätzliche Vortrocknung des Basislacks eingerichtet werden müßten. Hinzu käme noch, daß bei Verwendung
30 Zweikomponentenklarlacke, eine erhebliche Emission organischer Lösemittel in Kauf genommen werden müßte.

the first of these is the fact that the
the second is the fact that the
the third is the fact that the
the fourth is the fact that the
the fifth is the fact that the
the sixth is the fact that the
the seventh is the fact that the
the eighth is the fact that the
the ninth is the fact that the
the tenth is the fact that the
the eleventh is the fact that the
the twelfth is the fact that the
the thirteenth is the fact that the
the fourteenth is the fact that the
the fifteenth is the fact that the
the sixteenth is the fact that the
the seventeenth is the fact that the
the eighteenth is the fact that the
the nineteenth is the fact that the
the twentieth is the fact that the
the twenty-first is the fact that the
the twenty-second is the fact that the
the twenty-third is the fact that the
the twenty-fourth is the fact that the
the twenty-fifth is the fact that the
the twenty-sixth is the fact that the
the twenty-seventh is the fact that the
the twenty-eighth is the fact that the
the twenty-ninth is the fact that the
the thirtieth is the fact that the
the thirty-first is the fact that the
the thirty-second is the fact that the
the thirty-third is the fact that the
the thirty-fourth is the fact that the
the thirty-fifth is the fact that the
the thirty-sixth is the fact that the
the thirty-seventh is the fact that the
the thirty-eighth is the fact that the
the thirty-ninth is the fact that the
the fortieth is the fact that the
the forty-first is the fact that the
the forty-second is the fact that the
the forty-third is the fact that the
the forty-fourth is the fact that the
the forty-fifth is the fact that the
the forty-sixth is the fact that the
the forty-seventh is the fact that the
the forty-eighth is the fact that the
the forty-ninth is the fact that the
the fiftieth is the fact that the
the fifty-first is the fact that the
the fifty-second is the fact that the
the fifty-third is the fact that the
the fifty-fourth is the fact that the
the fifty-fifth is the fact that the
the fifty-sixth is the fact that the
the fifty-seventh is the fact that the
the fifty-eighth is the fact that the
the fifty-ninth is the fact that the
the sixtieth is the fact that the
the sixty-first is the fact that the
the sixty-second is the fact that the
the sixty-third is the fact that the
the sixty-fourth is the fact that the
the sixty-fifth is the fact that the
the sixty-sixth is the fact that the
the sixty-seventh is the fact that the
the sixty-eighth is the fact that the
the sixty-ninth is the fact that the
the seventieth is the fact that the
the seventy-first is the fact that the
the seventy-second is the fact that the
the seventy-third is the fact that the
the seventy-fourth is the fact that the
the seventy-fifth is the fact that the
the seventy-sixth is the fact that the
the seventy-seventh is the fact that the
the seventy-eighth is the fact that the
the seventy-ninth is the fact that the
the eightieth is the fact that the
the eighty-first is the fact that the
the eighty-second is the fact that the
the eighty-third is the fact that the
the eighty-fourth is the fact that the
the eighty-fifth is the fact that the
the eighty-sixth is the fact that the
the eighty-seventh is the fact that the
the eighty-eighth is the fact that the
the eighty-ninth is the fact that the
the ninetieth is the fact that the
the ninety-first is the fact that the
the ninety-second is the fact that the
the ninety-third is the fact that the
the ninety-fourth is the fact that the
the ninety-fifth is the fact that the
the ninety-sixth is the fact that the
the ninety-seventh is the fact that the
the ninety-eighth is the fact that the
the ninety-ninth is the fact that the
the hundredth is the fact that the

Der Markt fordert daher einen Unidecklack für die Nutzfahrzeuglackierung, der Unidecklackierungen liefert, die in ihrer optischen Qualität und in ihrem sonstigen Eigenschaftsprofil den Zweischichtdecklackierungen zumindest entsprechen, wenn nicht gar übertreffen. Außerdem fordert der Markt im Hinblick auf Umweltprobleme, daß dieser Unidecklack wäßrig ist und dabei wie ein konventioneller Decklack verarbeitet werden kann.

Weil die bisher bekannten, eingangs beschriebenen Beschichtungsstoffe insbesondere zur Verwendung als wäßrige Basislacke im Rahmen der Zweischichtlackierung nach dem Naß-in-naß-Verfahren entwickelt wurden, können sie in der Verwendung als Decklacke die Forderungen nicht in dem Umfang erfüllen, wie es wünschenswert wäre.

Nicht zuletzt besteht die Forderung, daß der Original-Unidecklack auch als Reparaturlack in der Linie verwendet werden kann. Hierzu sind Vernetzungstemperaturen von 80 bis 100°C notwendig, um die fertigen Nutzfahrzeuge nicht zu beschädigen. Bei konventionellen Unidecklacken auf der Basis von Alkydharz/Melaminharz wird dies in einfacher Weise durch Zugabe von stark sauren Katalysatoren gewährleistet. Eine solche Problemlösung ist indes bei den bekannten, eingangs beschriebenen wäßrigen Beschichtungsstoffen, welche wegen der Neutralisation ihrer Bindemittel insbesondere mit Aminen wasserdispergierbar sind, naturgemäß nicht möglich.

Ob aber diese bekannten wäßrigen Beschichtungsstoffe durch die Zugabe von Polyisocyanaten wäßrige Zweikomponentensysteme von hoher Standzeit und Applikationssicherheit liefern, welche sich insbesondere im Rahmen der Lackierung von Nutzfahrzeugen für die Unidecklackierung von Kunststoffteilen und als Original-Reparaturlacke für Unidecklackierungen eignen, geht aus den eingangs genannten Patentschriften nicht hervor.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen neuen Beschichtungsstoff bereitzustellen, der die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern die Forderungen des Markts in vollem Umfang erfüllt und insbesondere als Unidecklack für die Serienlackierung von Nutzfahrzeugen und
5 als Original-Reparaturlack für die Reparaturlackierung in der Linie bei vergleichsweise niedrigen Einbrenntemperaturen geeignet ist.

Demgemäß wurde der neue wäßrige Beschichtungsstoff gefunden, der

- 10 A) mindestens einen wasserlöslichen oder -dispergierbaren Polyester,
B) mindestens ein wasserlösliches oder -dispergierbares Polyurethanacrylat,
C) mindestens ein Aminoplastharz, das als solches oder in der Gegenwart der
15 Bestandteile (A) und (B) wasserlöslich oder -dispergierbar ist und
D) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und/oder einen Füllstoff sowie gegebenenfalls
20 E) mindestens ein Polyisocyanat

enthält und der dadurch gekennzeichnet ist, daß der Polyester (A) herstellbar ist aus

- 25 a1) einem Gemisch, enthaltend

- a11) 40 bis 80 Mol-% mindestens einer aliphatischen oder cycloaliphatischen Polycarbonsäure oder mindestens eines veresterungsfähigen Derivats einer aliphatischen oder
30 cycloaliphatischen Polycarbonsäure oder eines Gemisches mindestens zweier dieser Ausgangsprodukte,

a12) 20 bis 60 Mol-% mindestens einer aromatischen Polycarbonsäure, mindestens eines veresterungsfähigen Derivats einer aromatischen Polycarbonsäure oder eines Gemisches mindestens zweier dieser Ausgangsprodukte;

und

a2) mindestens 60 Mol-% mindestens eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyols, das im Molekül mindestens ein Strukturelement $-C(R^1R^2)-CH_2OH$, worin die Reste R^1 und R^2 für aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder für Methylolgruppen stehen, enthält, oder eines Gemisches mindestens zweier dieser Ausgangsprodukte.

Im folgenden wird der neue wäßrige Beschichtungsstoff als „erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff“ oder, spezieller, als „erfindungsgemäßer Unidecklack“, „erfindungsgemäßer Original-Reparaturlack“ oder „erfindungsgemäßer Wasserbasislack“ bezeichnet.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung eines wäßrigen Beschichtungsstoffs durch Vermischen mindestens der folgenden Bestandteile in einem wäßrigem Medium gefunden:

- A) mindestens ein wasserlöslicher oder -dispergierbarer Polyester,
- B) mindestens ein wasserlösliches oder -dispergierbares Polyurethanacrylat,
- C) mindestens ein Aminoplastharz, das als solches oder in der Gegenwart der Bestandteile (A) und (B) wasserlöslich oder -dispergierbar ist, und

- D) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und/oder ein Füllstoff;

bei dem der Polyester (A) herstellbar ist aus

5

- a1) einem Gemisch, enthaltend

10

- a11) 40 bis 80 Mol-% mindestens einer aliphatischen oder cycloaliphatischen Polycarbonsäure oder mindestens eines veresterungsfähigen Derivats einer aliphatischen oder cycloaliphatischen Polycarbonsäure oder eines Gemisches mindestens zweier dieser Ausgangsprodukte,

15

- a12) 20 bis 60 Mol-% mindestens einer aromatischen Polycarbonsäure, mindestens eines veresterungsfähigen Derivats einer aromatischen Polycarbonsäure oder eines Gemisches mindestens zweier dieser Ausgangsprodukte;

und

20

- a2) mindestens 60 Mol-% mindestens eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyols, das im Molekül mindestens ein Strukturelement $-C(R^1R^2)-CH_2OH$, worin die Reste R^1 und R^2 für aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder für Methylolgruppen stehen, enthält,

25

oder eines Gemisches mindestens zweier dieser Ausgangsprodukte.

Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung eines Beschichtungsstoffs als „erstes erfindungsgemäßes Herstellverfahren“ bezeichnet.

30

cycloaliphatischen Polycarbonsäure oder eines Gemisches mindestens zweier dieser Ausgangsprodukte,

- 5 a12) 20 bis 60 Mol-% mindestens einer aromatischen Polycarbonsäure, mindestens eines veresterungsfähigen Derivats eine aromatischen Polycarbonsäure oder eines Gemisches mindestens zweier dieser Ausgangsprodukte;

und

10

- a2) mindestens 60 Mol-% mindestens eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyols, das im Molekül mindestens ein Strukturelement $-C(R^1R^2)-CH_2OH$, worin die Reste R^1 und R^2 für aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder für Methylolgruppen stehen, enthält, 15 oder eines Gemisches mindestens zweier dieser Ausgangsprodukte.

Im folgenden wird das zweite neue Verfahren zur Herstellung eines Beschichtungsstoffs als „zweites erfindungsgemäßes Herstellverfahren“ 20 bezeichnet.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die komplexe Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegt, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs 25 gelöst werden konnte. Insbesondere überraschte, daß der erfindungsgemäße Unidecklack hervorragend für die emissionsarme Lackierung größere Objekte wie Nutzfahrzeugkarosserien, bei denen die Zweischichtlackierung nach dem Naß-in-naß-Verfahren große Probleme bereitet, geeignet ist und Unidecklackierungen liefert, die sich durch guten Verlauf, Glanz, Decklackstand, Härte und 30 praxisgerechte Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit auszeichnen. Noch mehr überraschte, daß der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff, insbesondere

1. The first part of the document is a letter from the President of the United States to the Congress, dated January 3, 1862. It is a very important document, as it contains the President's views on the state of the Union and the progress of the war.

2. The second part of the document is a report from the Secretary of the War Department, dated January 10, 1862. It contains a detailed account of the military operations of the Army during the year 1861, and a statement of the condition of the Army at the beginning and end of the year.

3. The third part of the document is a report from the Secretary of the Navy Department, dated January 10, 1862. It contains a detailed account of the naval operations of the Navy during the year 1861, and a statement of the condition of the Navy at the beginning and end of the year.

der erfindungsgemäße Unidecklack, als stoffliche Grundlage für den erfindungsgemäßen Original-Reparaturlack dienen kann.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann ein Einkomponenten(1K)-System
5 sein.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter einem Einkomponenten(1K)-System ein thermisch härtender Beschichtungsstoff zu verstehen, bei dem das Bindemittel und das Vernetzungsmittel nebeneinander, d.h. in einer Komponente,
10 vorliegen. Voraussetzung hierfür ist, daß die beiden Bestandteile erst bei höheren Temperaturen und gegebenenfalls bei Bestrahlen mit aktinischer Strahlung miteinander vernetzen.

Der erfindungsgemäße Unidecklack und Wasserbasislack werden vorzugsweise in
15 dieser Form angewandt.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann des weiteren ein Zweikomponenten- oder Mehrkomponentensystem, insbesondere aber ein Zweikomponentensystem, sein.

20 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist hierunter ein Beschichtungsstoff zu verstehen, bei dem insbesondere das Bindemittel und das Vernetzungsmittel getrennt voneinander in mindestens zwei Komponenten vorliegen, die erst kurz vor der Applikation zusammengegeben werden. Diese Form wird dann gewählt,
25 wenn die Bindemittel und/oder die Löse- und/oder Dispergiermittel mit den Vernetzungsmitteln bereits bei Raumtemperatur reagieren. Beschichtungsstoffe dieser Art werden vor allem zur Beschichtung thermisch empfindlicher Substrate, insbesondere in der Autoreparaturlackierung, angewandt.

Der erfindungsgemäße Original-Reparaturlack wird vorzugsweise in dieser Form angewandt. Wenn der erfindungsgemäße Unidecklack der Beschichtung von Kunststoffteilen dient, wird er ebenfalls vorzugsweise in dieser Form verwendet.

- 5 Der erste wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffes ist der Polyester (A).

Der Polyester (A) ist erhältlich aus den Ausgangsprodukten (a1) und (a2).

- 10 Bei dem erfindungsgemäß zu verwendenden Ausgangsprodukt (a1) handelt es sich um ein Gemisch aus den Ausgangsprodukten (a11) und (a12). Erfindungsgemäß wird das Ausgangsprodukt (a11) in einer Menge von 40 bis 80, vorzugsweise 50 bis 70 und insbesondere 55 bis 65 Mol-% und das Ausgangsprodukt (a12) in einer Menge von 20 bis 60, vorzugsweise 30 bis 50 und
15 insbesondere 35 bis 45 Mol-% eingesetzt.

Das Ausgangsprodukt (a11) ist eine aliphatische oder cycloaliphatische Polycarbonsäure oder ein veresterungsfähiges Derivat oder ein Gemisch mindestens zweier dieser Ausgangsprodukte.

- 20 Beispiele geeigneter aliphatischer Polycarbonsäuren (a11) sind lineare oder verzweigte aliphatische Polycarbonsäuren mit 2 bis 80 Kohlenstoffatomen im Molekül sowie deren veresterungsfähigen Derivate, insbesondere deren Anhydride – soweit existent –, Alkylester, Arylester oder Halogenide,
25 insbesondere Chloride.

- Beispiele gut geeigneter aliphatischer Polycarbonsäuren (a11) sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure,
30 Zitronensäure, polymerisierte, insbesondere dimerisierte, Fettsäuren sowie deren vorstehend genannten veresterungsfähigen Derivate.

1. The first part of the document is a letter from the President of the United States to the President of the Senate, dated January 1, 1877. The letter is signed by Rutherford B. Hayes and is addressed to Charles Schreyer. The letter is a copy of a letter that was sent to the President of the Senate by the President of the United States.

Polymerisierte, insbesondere dimerisierte, Fettsäuren sind erhältlich, indem Fettsäuren wie Linolsäure, Linolensäure und/oder Ölsäure gegebenenfalls im Gemisch mit gesättigten Fettsäuren polymerisiert werden. Es resultiert ein
5 Gemisch, das je nach Reaktionsführung hauptsächlich dimere, aber auch monomere und trimere Moleküle sowie Nebenprodukte enthält. Üblicherweise wird das Reaktionsgemisch destillativ gereinigt. Handelsübliche polymere Fettsäuren (auch Dimerfettsäuren genannt) enthalten mindestens 80 Gew.-%, insbesondere 98 Gew.-%, dimere Fettsäuren, bis zu 20 Gew.-% trimere Fettsäuren
10 und höchstens 1 Gew.-% monomere Fettsäuren. Sie enthalten sowohl cyclische als auch lineare aliphatische Molekülefragmente. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden sie indes nicht als cycloaliphatische, sondern als lineare aliphatische Polycarbonsäuren (a11) angesehen.

15 Beispiele geeigneter cycloaliphatischer Polycarbonsäuren (a11) sind 1,2-Cyclobutandicarbonsäure, 1,3-Cyclobutandicarbonsäure, 1,2-Cyclopentandicarbonsäure, 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, Tricy-
20 clodecandicarbonsäure, Tetrahydrophthalsäure oder 4-Methyltetrahydrophthalsäure. Sie können sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer trans-Form sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden.

Das Ausgangsprodukt (a12) ist eine aromatische Polycarbonsäuren oder ein
25 veresterungsfähiges Derivat oder ein Gemisch mindestens zweier dieser Ausgangsprodukte (a12).

Beispiele gut geeigneter Ausgangsprodukte (a12) sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Pyromellithsäure, Trimellithsäure,
30 Naphthalindicarbonsäuren, Naphthalintricarbonsäuren oder Naphthalintetracarbonsäuren, Halogenphthalsäuren wie Tetrachlor- bzw.

[illegible]

Tetrabromphthalsäure sowie die veresterungsfähigen Derivate dieser Säuren, insbesondere deren Anhydride – soweit existent –, Alkylester, Arylester oder Halogenide, insbesondere Chloride.

- 5 Erfindungsgemäß werden vor allem die Dicarbonsäuren (a1) und/oder ihre veresterungsfähigen Derivate verwendet. Die Tri- und/oder Tetracarbonsäuren (a1) und/oder ihre veresterungsfähigen Derivate werden verwendet, um Verzweigungen in die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyester (A) einzuführen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden sie in solchen
- 10 Mengen eingesetzt, die nicht zum Gelieren der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyester (A) führen.

- Bei dem erfindungsgemäß zu verwendenden Ausgangsprodukt (a2) handelt es sich um ein cycloaliphatisches oder aliphatisches Polyol oder um ein Gemisch
- 15 mindestens zweier dieser Ausgangsprodukte (a2).

- Beispiele geeigneter Polyole (a2) sind Diole, Triole und Tetrole, insbesondere Diole. Üblicherweise werden Triole und Tetrole neben den Diolen in untergeordneten Mengen verwendet, um Verzweigungen in die erfindungsgemäß
- 20 zu verwendenden Polyester (A) einzuführen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen solche Mengen an Triolen und Tetrolen zu verstehen, welche nicht zum Gelieren der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyester (A) führen.

- 25 Das Polyol (a2) enthält im Molekül mindestens ein Strukturelement $-C(R^1R^2)-CH_2OH$, worin die Reste R^1 und R^2 für aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder für Methylolgruppen stehen.

- 30 Im Rahmen der vorliegenden Erfindungen sind unter aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffresten substituierte oder

...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...

...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...

...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...

...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...

...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...

...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...

...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...

...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...

unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl- Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste zu verstehen.

Beispiele geeigneter Alkylreste sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Amyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl oder Eicosanyl.

Beispiele geeigneter Cycloalkylreste sind Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Bicyclo[2.2.1]heptyl, Bicyclo[3.2.1]octyl oder Tricyclodecyl.

Beispiele geeigneter Alkylcycloalkylreste sind Methylencyclohexan, Ethylencyclohexan oder Propan-1,3-diyl-cyclohexan.

Beispiele geeigneter Cycloalkylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylcyclohex-1-yl.

Beispiele geeigneter Arylreste sind Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl.

Beispiele geeigneter Alkylarylreste sind Benzyl-, Ethylen- oder Propan-1,3-diyl-benzol.

Beispiele geeigneter Cycloalkylarylreste sind 2-, 3-, oder 4-Phenylcyclohex-1-yl.

Beispiele geeigneter Arylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylphen-1-yl.

Beispiele geeigneter Arylcycloalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Cyclohexylphen-1-yl.

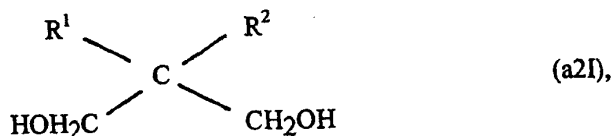
Die vorstehend beschriebenen Reste R^1 und/oder R^2 können substituiert sein. Hierzu können elektronenziehende oder elektronenschiebende Atome oder organische Reste verwendet werden.

- 5 Beispiele geeigneter Substituenten sind Halogenatome, insbesondere Chlor und Fluor, partiell oder vollständig halogenierte, insbesondere chlorierte und/oder fluorierte, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- und Arylcycloalkylreste, inclusive der vorstehend beispielhaft genannten, insbesondere tert.-Butyl; oder Aryloxy-,
- 10 Alkyloxy- und Cycloalkyloxyreste, insbesondere Phenoxy, Naphthoxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butyloxy oder Cyclohexyloxy.

- Beispiele besonders gut geeigneter Diole (a2) sind Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,5, 2,2,5-
- 15 Trimethylhexandiol-1,6, Cyclohexan-1,1-dimethylol oder Cyclohexan-1,4-dimethyl-1,4-dimethylol.

Weitere Beispiele besonders gut geeigneter Diole (a2) sind die Diole der allgemeinen Formel a2I

20



- 25 worin die Reste R^1 und R^2 die vorstehend angegebene Bedeutung haben.

- Beispiele ganz besonders gut geeigneter Diole (a2) der allgemeinen Formel a2I sind Neopentylglykol, 2-Methyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Methyl-2-propylpropandiol-1,3, 2-Methyl-2-phenylpropandiol-1,3, 2-Methyl-2-
- 30 cyclohexylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Phenyl-2-methylpropan-diol-1,3,

2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3,
2-Butyl-2-propylpropandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, oder 2,2-Di-
propylpropandiol-1,3.

- 5 Beispiele gut geeigneter Triole (a2) sind Trimethylolethan und Trimethylolpropan, insbesondere Trimethylolpropan.

Beispiele gut geeigneter Tetrole (a2) sind Pentaerythrit und Homopentaerythrit.

- 10 Der erfindungsgemäß zu verwendende Polyester (A) weist eine lineare oder verzweigte Kette auf. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, verzweigte Polyester (A) zu verwenden. Vorzugsweise liegt der Verzweigungsgrad des Polyesters (A) bei 1,0 bis 2,0, bevorzugt 1,2 bis 1,9 und insbesondere 1,4 bis 1,8 mol/kg.

- 15 Das Molekulargewicht des erfindungsgemäß zu verwendenden Polyesters (A) kann breit variieren. Es ist indes von Vorteil, wenn er ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 650 bis 2.500, vorzugsweise 800 bis 2.250 und insbesondere 1.000 bis 2.000 Dalton aufweist.

- 20 Ebenso können die Säurezahl und die Hydroxylzahl des erfindungsgemäß zu verwendenden Polyesters (A) breit variieren. Es ist indes von Vorteil, wenn er eine Säurezahl von 25 bis 55, vorzugsweise 27 bis 50 und insbesondere 27 bis 40 mg KOH/g aufweist. Des weiteren ist es von Vorteil, wenn die Hydroxylzahl bei 80 bis 180, vorzugsweise 100 bis 170 und insbesondere 120 bis 160 mg KOH/g
25 liegt.

Herstellung des erfindungsgemäß zu verwendenden Polyesters (A) weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der Polyesterchemie durch die Umsetzung der

- 30 Ausgangsprodukte (a1) und (a2). Erfindungsgemäß ist es hierbei von Vorteil, wenn die Ausgangsprodukte (a1) und (a2) in einem molaren Verhältnis von (a1) :

1. The first part of the report is a general introduction to the subject of the study. It discusses the importance of the study and the objectives of the research.

2. The second part of the report is a detailed description of the methodology used in the study. It includes information about the sample, the data collection methods, and the statistical analysis.

3. The third part of the report is a discussion of the results of the study. It compares the findings with the previous research and discusses the implications of the study.

4. The fourth part of the report is a conclusion and a list of references. The conclusion summarizes the main findings of the study and the references list the sources used in the study.

5. The fifth part of the report is a list of appendices. These appendices contain additional information that is relevant to the study but is not included in the main text.

6. The sixth part of the report is a list of footnotes. These footnotes provide additional information about the study and the sources used in the study.

7. The seventh part of the report is a list of tables. These tables contain the data used in the study and are used to present the results of the study.

8. The eighth part of the report is a list of figures. These figures are used to present the results of the study in a visual format.

9. The ninth part of the report is a list of references. These references list the sources used in the study.

(a2) = (1,1 - 2) : 1, vorzugsweise (1,2 - 1,7) : 1 und insbesondere (1,25 - 1,6) : 1 miteinander umgesetzt werden. Vorzugsweise liegen die Reaktionstemperaturen bei 140 bis 240 und insbesondere 180 bis 220 °C. Vorteilhafterweise wird zum Auskreisen von Reaktionswasser ein Schleppmittel wie Cyclohexan verwendet. In
5 manchen Fällen ist es zweckmäßig, die Veresterungsreaktion zu katalysieren. Beispiele geeigneter Katalysatoren sind heterogene Katalysatoren wie Übergangsmetalloxide und Seltenerdoxide oder homogene Katalysatoren wie Tetrabutyltitanat, Zinkoctoat oder Dibutylzinnoxid.

- 10 Bei ihrer Herstellung oder bei ihrer Dispergierung in einem wässrige Medium werden die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyester (A) neutralisiert. Beispiele geeigneter Neutralisationsmittel sind die nachstehend beschriebenen zur Neutralisation der in Anionen umwandelbaren funktionellen Gruppen (b32) geeigneten Verbindungen. Hiervon werden vorzugsweise die leicht flüchtigen
15 Amine sowie die Alkanolamine, insbesondere aber die Alkanolamine, verwendet.

Der zweite wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs ist mindestens ein wasserlösliches oder -dispergierbares Polyurethanacrylat (B). Hierbei handelt es sich um mindestens ein mit olefinisch ungesättigten
20 Monomeren gepropftes, ionisch und/oder nichtionisch stabilisiertes Polyurethan mit lateralen und/oder terminalen olefinisch ungesättigten Gruppen. Es ist erhältlich, indem man in einer wäßrigen Dispersion in der Gegenwart

- B1) mindestens eines dispergierten Polyurethanharzes, das erhältlich ist aus
25
b1) mindestens einem Polyisocyanat gegebenenfalls zusammen mit mindestens einem Monoisocyanat;
b2) mindestens einem Polyester- und/oder Polyetherpolyol mit einem
30 zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5.000;

The first of these is the fact that the
theoretical model of the system is not
yet complete. The model is based on the
assumption that the system is in a
steady state. This is not true in the
case of a system that is in a transient
state. The model is also based on the
assumption that the system is in a
linear state. This is not true in the
case of a system that is in a non-linear
state. The model is also based on the
assumption that the system is in a
stable state. This is not true in the
case of a system that is in an unstable
state.

The second of these is the fact that the
theoretical model of the system is not
yet complete. The model is based on the
assumption that the system is in a
steady state. This is not true in the
case of a system that is in a transient
state. The model is also based on the
assumption that the system is in a
linear state. This is not true in the
case of a system that is in a non-linear
state. The model is also based on the
assumption that the system is in a
stable state. This is not true in the
case of a system that is in an unstable
state.

The third of these is the fact that the
theoretical model of the system is not
yet complete. The model is based on the
assumption that the system is in a
steady state. This is not true in the
case of a system that is in a transient
state. The model is also based on the
assumption that the system is in a
linear state. This is not true in the
case of a system that is in a non-linear
state. The model is also based on the
assumption that the system is in a
stable state. This is not true in the
case of a system that is in an unstable
state.

The fourth of these is the fact that the
theoretical model of the system is not
yet complete. The model is based on the
assumption that the system is in a
steady state. This is not true in the
case of a system that is in a transient
state. The model is also based on the
assumption that the system is in a
linear state. This is not true in the
case of a system that is in a non-linear
state. The model is also based on the
assumption that the system is in a
stable state. This is not true in the
case of a system that is in an unstable
state.

The fifth of these is the fact that the
theoretical model of the system is not
yet complete. The model is based on the
assumption that the system is in a
steady state. This is not true in the
case of a system that is in a transient
state. The model is also based on the
assumption that the system is in a
linear state. This is not true in the
case of a system that is in a non-linear
state. The model is also based on the
assumption that the system is in a
stable state. This is not true in the
case of a system that is in an unstable
state.

b3) mindestens einer Verbindung, die

b31) mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe sowie

5

b32) mindestens eine anionische und/oder durch Neutralisationsmittel in Anionen überführbare Gruppe und/oder

10

b33) mindestens eine nichtionische hydrophile Gruppe

enthält;

sowie

15

b4) mindestens einer Verbindung, die

b41) mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und

20

b42) mindestens eine olefinisch ungesättigte Gruppe

enthält;

25

B2) mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer

radikalisch polymerisiert, wobei das Gewichtsverhältnis von Polyurethanharz

(B1) zu olefinisch ungesättigtem Monomer (B2) vorzugsweise bei 1 : 10 bis 10 :

30 1 liegt.

10030307.023602
20030307.023602

1914

1914

1914

1914

1914

1914

1914

1914

1914

1914

1914

1914

1914

1914

Vorteilhafterweise weist das Polyurethan (B1) je nach Art der Stabilisierung eine Säurezahl oder Aminzahl von 10 bis 250 mg KOH/g (ionische Stabilisierung oder nichtionische plus ionische Stabilisierung) oder von 0 bis 10 mg KOH/g (nichtionische Stabilisierung), eine OH-Zahl von 30 bis 350 mg KOH/g und ein
 5 zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.500 bis 55.000 Dalton auf. Vorteilhafterweise liegt der Gehalt an olefinisch ungesättigten Doppelbindungen im statistischen Mittel bei 0,2 bis 3, vorzugsweise 0,4 bis 2 und insbesondere 0,5 bis 1,5 pro Molekül.

- 10 Beispiele geeigneter Polyisocyanate (b1) sind Diisocyanate (b1) und Triisocyanate (b1). Vorteilhafterweise werden Diisocyanate (b1) verwendet. Die Triisocyanate (b1) werden in untergeordneten Mengen verwendet, um Verzweigungen in die Molekülketten einzuführen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen solche Mengen zu verstehen, die
 15 kein Gelieren des Polyurethans (B1) hervorrufen. In manchen Fällen erweist es sich als vorteilhaft, kettenabrechende Monoisocyanate (b1) zu verwenden.

- Beispiele gut geeigneter Diisocyanate (b1) sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-
 20 isocyanatoethyl-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, 30 Trimethylhexandiisocyanat, Heptanmethylendiisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410

von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften WO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoethyl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan, flüssiges Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan eines trans/trans-Gehalts von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, wie es den Patentschriften DE-A-44 14 032, GB-A-1220717, DE-A-16 18 795 oder DE-A-17 93 785 beschrieben wird; Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Bisphenylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat oder Diphenylmethandiisocyanat.

Beispiele gut geeigneter Triisocyanate (b1) sind die Isocyanurate der vorstehend beschriebenen Diisocyanate (b1).

15

Beispiele gut geeigneter Monoisocyanate (b1) sind Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat oder Stearylisocyanat.

Die Polyesterpolyole (b2) weisen ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 400 bis 5.000 auf.

20

Beispiele geeigneter Polyesterpolyole (b2) sind gesättigte oder olefinisch ungesättigte Polyesterpolyole (b2), welche durch Umsetzung von

25 - gegebenenfalls sulfonierten gesättigten und/oder ungesättigten Polycarbonsäuren oder deren veresterungsfähigen Derivaten, gegebenenfalls zusammen mit Monocarbonsäuren, sowie

- gesättigten und/oder ungesättigten Polyolen, gegebenenfalls zusammen mit Monoolen,

30

10030307 032603

hergestellt werden.

- Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Polycarbonsäuren. Bevorzugt werden aromatische und/oder
- 5 aliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt.

Beispiele gut geeigneter aliphatischer und cycloaliphatischer Polycarbonsäuren sind die vorstehend beschriebenen Ausgangsprodukte (a11).

- 10 Beispiele gut geeigneter aromatischer Polycarbonsäuren sind die vorstehend beschriebenen Ausgangsprodukte (a12).

- Gegebenenfalls können zusammen mit den Polycarbonsäuren auch Monocarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Benzoesäure, tert.-
- 15 Butylbenzoesäure, Laurinsäure, Isononansäure, Fettsäuren natürlich vorkommender Öle, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure oder Crotonsäure. Bevorzugt wird als Monocarbonsäure Isononansäure eingesetzt.

- Beispiele gut geeigneter Polyole sind die vorstehend beschriebenen Diole, Triole
- 20 und Tetrole (a2) insbesondere die Diole. Üblicherweise werden Triole und/oder Tetrole neben den Diolen in untergeordneten Mengen verwendet, um Verzweigungen in die Polyesterpolyole (b2) einzuführen.

- Weitere Beispiele gut geeigneter Diole sind Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-
- 25 Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Pentandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- oder 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol oder die stellungsisomeren Diethyloctandiole.

- 30 Weitere Beispiele gut geeigneter Diole sind Diole der Formel b2I:

The first of these is the fact that the
the second is the fact that the
the third is the fact that the

the fourth is the fact that the
the fifth is the fact that the

the sixth is the fact that the
the seventh is the fact that the

the eighth is the fact that the
the ninth is the fact that the

the tenth is the fact that the
the eleventh is the fact that the

the twelfth is the fact that the
the thirteenth is the fact that the

the fourteenth is the fact that the
the fifteenth is the fact that the

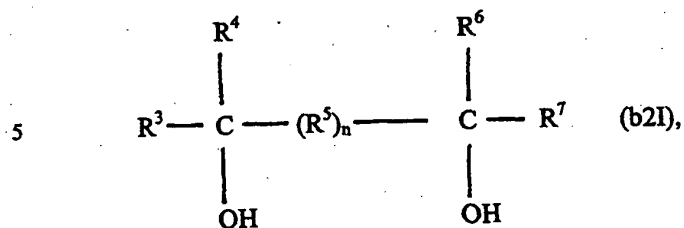
the sixteenth is the fact that the
the seventeenth is the fact that the

the eighteenth is the fact that the
the nineteenth is the fact that the

the twentieth is the fact that the
the twenty-first is the fact that the

the twenty-second is the fact that the
the twenty-third is the fact that the

the twenty-fourth is the fact that the
the twenty-fifth is the fact that the



in der R^3 , R^4 , R^6 und R^7 jeweils gleiche oder verschiedene Reste darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Cycloalkylrest oder einen Arylrest stehen und R^5 einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Arylrest oder einen ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen darstellt, und n entweder 0 oder 1 ist.

Beispiele geeigneter Alkylreste, Cycloalkylreste oder Arylreste werden vorstehend beschrieben.

Beispiele geeigneter ungesättigter Alkylreste sind die vorstehend beschriebenen Alkylreste, die mindestens eine olefinisch ungesättigte Doppelbindung in der Kette enthalten.

Als Diole II der allgemeinen Formel II können beispielsweise 2,5-Dimethylhexandiol-2,5, 2,5-Diethylhexandiol-2,5, 2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5, 2,4-Dimethylpentandiol-2,4, 2,3-Dimethylbutandiol-2,3, 1,4-(2'-Hydroxypropyl)-benzol und 1,3-(2'-Hydroxypropyl)-benzol eingesetzt werden.

Von all diesen Diolen sind Hexandiol-1,6 und Neopentylglykol besonders vorteilhaft und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

Diese Diole können auch als solche neben den Polyesterpolyolen und/oder Polyetherpolyolen (b2) für die Herstellung der Polyurethane (B1) eingesetzt werden.

- 5 Ein weiteres Beispiel für ein geeignetes Triol ist Glycerin.

Die Triole können auch als solche neben den Polyesterpolyolen und/oder Polyetherpolyolen (b2) für die Herstellung der Polyurethane (B1) eingesetzt werden (vgl. die Patentschrift EP-A-0 339 433).

10

Gegebenenfalls können untergeordnete Mengen von kettenabrechenden Monoolen mit verwendet werden. Beispiele geeigneter Monoole sind Alkohole oder Phenole wie Ethanol, Propanol, n-Butanol, sec.- Butanol, tert.-Butanol, Amylalkohole, Hexanole, Fettalkohole, Allylalkohol oder Phenol.

15

Die Herstellung der Polyesterpolyole (b2) kann, wie vorstehend bei den Polyester (A) beschrieben, erfolgen.

- 20 Weitere Beispiele geeigneter Polyesterpolyole (b2) sind Polyesterdiole (b2), die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart von entständigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel $-(\text{CO}-(\text{CHR}^8)_m-\text{CH}_2\text{O})-$ aus.

- Hierbei ist der Index m bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R^8 = Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycaprinsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearinsäure.

- 30 Für die Herstellung der Polyesterdiole wird das unsubstituierte ###-Caprolacton, bei dem m den Wert 4 hat und alle R^8 -Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt.

1. The first part of the document is a letter from the President of the United States to the Congress, dated January 1, 1861.

2. The second part is a report from the Secretary of the Treasury, dated January 1, 1861.

3. The third part is a report from the Secretary of the Interior, dated January 1, 1861.

Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polyole wie Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol oder Dimethylolcyclohexan gestartet. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten, wie Ethylendiamin, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton
5 umgesetzt werden. Als höhermolekulare Diole eignen sich auch Polylactamdiole, die durch Reaktion von beispielsweise ###-Caprolactam mit niedermolekularen Diolen hergestellt werden.

Beispiele geeigneter Polyetherpolyole (b2) sind Polyetherdiole (b2) der
10 allgemeinen Formel $H-(O-(CHR^9)_O)_pOH$, wobei der Substituent $R^9 =$ Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist, der Index $o = 2$ bis 6, bevorzugt 3 bis 4, und der Index $p = 2$ bis 100, bevorzugt 5 bis 50, ist. Als besonders gut geeignete Beispiele werden lineare oder verzweigte Polyetherdiole wie Poly(oxyethylen)glykole, Poly(oxypropylen)glykole und
15 Poly(oxybutylen)glykole genannt.

Die Polyetherdiole sollen einerseits keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethanacrylate (B) in Wasser anquellen. Andererseits können sie in Mengen
20 verwendet werden, welche die nichtionische Stabilisierung der Polyurethanacrylate (B) gewährleistet. Sie dienen dann als die nachstehend beschriebenen funktionellen nichtionischen Gruppen (b34).

Das Polyurethan (B1) enthält

25

(b32) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, und/oder anionische Gruppen

und/oder

30

(b34) nichtionische hydrophile Gruppen.

Beispiele geeigneter funktioneller Gruppen (b32) die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, sind Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen.

5

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender anionischer Gruppen (b32) sind Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen, insbesondere Carboxylatgruppen.

- 10 Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel für in Anionen umwandelbare funktionelle Gruppen (b32) sind Ammoniak, Ammoniumsalze, wie beispielsweise Ammoniumcarbonat oder Ammoniumhydrogencarbonat, sowie Amine, wie z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Propyl- oder N-Butylmorpholin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin,
- 15 Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Methyldiethanolamin, Triethanolamin und dergleichen. Die Neutralisation kann in organischer Phase oder in wäßriger Phase erfolgen. Bevorzugt wird als Neutralisationsmittel Dimethylethanolamin eingesetzt.
- 20 Die eingesetzte Menge an Neutralisationsmittel wird so gewählt, daß 1 bis 100 Äquivalente, bevorzugt 50 bis 90 Äquivalente der funktionellen Gruppen (b32) oder (b33) des Polyurethans (B1) oder des Polyurethanacrylats (B) neutralisiert werden.
- 25 Die Einführung von (potentiell) anionischen Gruppen (b32) in die Polyurethanmoleküle erfolgt über den Einbau von Verbindungen (b3), die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe (b31) im Molekül enthalten; die einzusetzende Menge kann aus der angestrebten Säurezahl berechnet werden.

30

Beispiele gut geeigneter Verbindungen (b3) sind solche, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen (b31) im Molekül enthalten. Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen (b31) sind insbesondere Hydroxylgruppen, sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Demnach

5 können beispielsweise Alkansäuren mit zwei Substituenten am ###-ständigem Kohlenstoffatom eingesetzt werden. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder bevorzugt eine Alkylolgruppe sein. Diese Alkansäuren haben mindestens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben 2 bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele

10 geeigneter Alkansäuren sind Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure und Dihydroxybenzoesäure. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Alkansäuren sind die ###,###-Dimethylolalkansäuren der allgemeinen Formel $R^{10} \cdot C(CH_2OH)_2COOH$, wobei R^{10} für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele besonders gut geeigneter

15 Alkansäuren sind 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure und 2,2-Dimethylolpentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkansäure ist 2,2-Dimethylolpropionsäure. Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise ###,###-Diaminoveriansäure, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure und 2,4-Diamino-

20 diphenylethersulfonsäure.

Nichtionische stabilisierende Poly(oxyalkylen)gruppen (b33) können als laterale oder endständige Gruppen in die Polyurethanmoleküle eingeführt werden. Hierfür können beispielsweise Alkoxypoly(oxyalkylen)alkohole mit der allgemeinen

25 Formel $R^{11}O-(CH_2-CH^{12}-O)_r H$ in der R^{11} für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R^{12} für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und der Index r für eine Zahl zwischen 20 und 75 steht, eingesetzt werden. (vgl. die Patentschriften EP-A-0 354 261 oder EP-A-0 424 705).

[illegible]

Das Polyurethan (B1) enthält olefinisch ungesättigte Gruppen (b42). Vorteilhafterweise werden sie mit Hilfe mindestens einer Verbindung (b4) eingeführt, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe (b41) und mindestens eine olefinisch ungesättigte Gruppe (b42) enthält. Beispiele geeigneter Gruppen (b41) sind die vorstehend genannten Gruppen (b31). Beispiele geeigneter Gruppen (b42) sind acrylische, vinylische oder allylische Doppelbindungen. Beispiele geeigneter Verbindungen (b4) sind Hydroxy(meth)acrylate, insbesondere Hydroxyalkyl(meth)acrylate wie Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, oder Hydroxyhexyl(meth)acrylat oder 2,3-Dihydroxypropyl(meth)acrylat, 2,3-Dihydroxypropylmonoallylether, 2,3-Dihydroxypropansäureallylester, Glycerinmono(meth)acrylat, Glycerinmonoallylether, Pentaerythritmono(meth)acrylat, Pentaerythritdi(meth)acrylat, Pentaerythritmonoallylether, Pentaerythritdiallylether, Trimethylolpropanmonoallylether, Trimethylolpropanmono(meth)acrylat und Trimethylolpropaniallylether. Beispiele gut geeigneter Verbindungen (b4) sind Trimethylolpropanmonoallylether, Glycerinmono(meth)acrylat, Pentaerythritdi(meth)acrylat, Pentaerythritdiallylether, Glycerinmonoallylether und Trimethylolpropanmono(meth)acrylat, insbesondere aber Trimethylolpropanmonoallylether, Glycerinmonoallylether und 2,3-Dihydroxypropansäureallylester. Vorzugsweise werden die Verbindungen (b4), die mindestens zwei Gruppen (b41) enthalten, in die Kette der Polyurethanmoleküle (B1) eingebaut.

Das Polyurethan (B1) kann vor oder nach seiner Umsetzung mit den olefinisch ungesättigten Monomeren (B2) kettenverlängert werden. Beispiele geeigneter Kettenverlängerungsmittel sind Polyole, Polyamine und Aminoalkohole.

Geeignete Polyole für die Kettenverlängerung sind Polyole mit bis zu 36 Kohlenstoffatomen je Molekül wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-

[illegible]

Butylenglykol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan, Ricinusöl oder hydriertes Ricinusöl, Di-trimethylolpropanether, Pentaerythrit, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, Bisphenol F, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolester, hydroxyethyliertes oder
5 hydroxypropyliertes Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A oder deren Mischungen (vgl. Patentschriften EP-A- 0 339 433, EP-A- 0 436 941, EP-A- 0 517 707).

Beispiele geeigneter Polyamine weisen mindestens zwei primäre und/oder sekundäre Aminogruppen auf. Polyamine sind im wesentlichen Alkylenpolyamine
10 mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen. Sie können Substituenten tragen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome haben. Beispiele sind Polyamine mit linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen.

15 Als Diamine sind zu nennen Hydrazin, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethylendiamin-1,6, Trimethylhexamethylendiamin, Methandiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethylenethanolamin. Bevorzugte
20 Diamine sind Hydrazin, Alkyl- oder Cycloalkyldiamine wie Propylendiamin und 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan.

Es können auch Polyamine eingesetzt werden, die mehr als zwei Aminogruppen im Molekül enthalten. In diesen Fällen ist jedoch - z.B. durch Mitverwendung von
25 Monoaminen - darauf zu achten, daß keine vernetzten Polyurethanharze erhalten werden. Solche brauchbaren Polyamine sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylentriamin und Dibutylentriamin. Als Beispiel für ein Monoamin ist Ethylhexylamin zu nennen (vgl. die Patentschrift EP-A- 0 089 497).

30

Beispiele geeigneter Aminoalkohole sind Ethanolamin oder Diethanolamin.

Die Polyurethane (B1) werden mit mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomeren (B2) umgesetzt, wodurch die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethanacrylate (B) resultieren. Vorzugsweise werden hierbei die
5 Bedingungen der radikalischen Polymerisation in Emulsion oder Dispersion angewandt.

Beispiele geeigneter Monomere (B2) sind

- 10 B21) im wesentlichen säuregruppenfreien (Meth)Acrylsäureester wie (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische (Meth)Acrylsäureester,
15 insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethyltriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht M_n von vorzugsweise 550 oder andere
20 ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)Acrylsäurederivate. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-
25 methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an
höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht
30 zur Vernetzung oder Gelierung der Copolymerisate (A) führen.

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

- 5 B22) Monomere, welche mindestens eine Hydroxylgruppe, Aminogruppe, Alkoxymethylaminogruppe oder Iminogruppe pro Molekül tragen und im wesentlichen säuregruppenfrei sind, wie Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure, die sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder die durch Umsetzung der alpha,beta-olefinsich ungesättigten Carbonsäure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -maleinat, -fumarat oder -itaconat; oder Hydroxycycloalkylester wie 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-15 dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat, -monocrotonat, -monomaleinat, -monofumarat oder -monoitaconat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkyl- oder -cycloalkylestern; oder olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol oder Polyole wie 20 Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether (hinsichtlich dieser höherfunktionellen Monomeren (a2) gilt das für die höherfunktionellen Monomeren (a1) Gesagte sinngemäß); N,N-Dimethylaminoethylacrylat, N,N-Diethylaminoethylmethacrylat, Allylamin oder N-Methyliminoethylacrylat oder N,N-25 Di(methoxymethyl)aminoethylacrylat und -methacrylat oder N,N-Di(butoxymethyl)aminopropylacrylat und -methacrylat; Monomere dieser Art werden bevorzugt für die Herstellung von selbst vernetzenden Bestandteilen (A) verwendet.
- 30 B23) Monomere, welche mindestens eine Säuregruppe, die in die entsprechende Säureaniongruppe überführbar ist, pro Molekül tragen, wie Acrylsäure,

Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure; olefinisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren oder deren Teilester; oder Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester oder Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester.

5

B24) Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfractionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentrimer, Propylentetramer und Diisobutylene. Die Vinylester (a4) können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren läßt. Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, insbesondere aber Versatic®-Säuren, eingesetzt.

10

15

20

25

B25) Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, oder anstelle des Umsetzungsproduktes eine äquivalenten Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung

30

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, umgesetzt wird.

- 5 B26) Cyclische und/oder acyclische Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien.
- 10 B27) (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl-, N-Butyl-, N,N-Dibutyl-, N-Cyclohexyl-, N,N-Cyclohexyl-methyl- und/oder N-Methylol-, N,N-Dimethylol-, N-Methoxymethyl-, N,N-Di(methoxymethyl)-, N-Ethoxymethyl- und/oder N,N-Di(ethoxyethyl)-(meth)acrylsäureamid.
- 15 B28) Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure.
- 20 B29) Vinylaromatische Kohlenwasserstoffe wie Styrol, alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol, und/oder Vinyltoluol; Vinylbenzoesäure (alle Isomere), N,N-Diethylaminostyrol (alle Isomere), alpha-Methylvinylbenzoesäure (alle Isomere), N,N-Diethylamino-alpha-methylstyrol (alle Isomere) und/oder p-Vinylbenzolsulfonsäure.
- 25 B210) Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril.
- B211) Vinylverbindungen, insbesondere Vinyl- und/oder Vinylidendihalogenide wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid oder Vinylidendifluorid; N-Vinylamide wie Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylcaprolactam, 1-Vinylimidazol oder N-Vinylpyrrolidon; Vinylether 30 wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

RECEIVED
JAN 10 1964
FROM THE
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
540 SOUTH EAST ASIAN
LIBRARY
CHICAGO, ILLINOIS 60607
U.S.A.

Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether;
und/oder Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat,
Vinylpivalat und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure.

- 5 B212) Allylverbindungen, insbesondere Allylether und -ester wie Allylmethyl-, -ethyl-, -propyl- oder -butylether oder Allylacetat, -propionat oder -butyrat.

- 10 B213) Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 1.000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen; insbesondere Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen,
15 wie sie in der DE-A-38 07 571 auf den Seiten 5 bis 7, der DE-A 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, der EP-B-0 358 153 auf den Seiten 3 bis 6, in der US-A 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9, in der DE-A 44 21 823 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind.

20

und/oder

- 25 B214) Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit (Meth)acrylsäure und/oder Hydroxyalkyl- und/oder -cycloalkylestern der (Meth)Acrylsäure (vgl. Monomere B2).

Weitere Beispiele geeigneter Monomerer (B2) sind aus der europäischen
30 Patentschrift EP-B-0 730 613 bekannt.

Vorzugsweise werden Gemische der Monomeren (B21), (B22) und (B23) angewandt. Die Zusammensetzung der Gemische kann sehr breit variieren. Im allgemeinen empfiehlt es sich die folgende Zusammensetzung zu wählen:

5 (B21): 50 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 55 bis 90 Gew.-% und insbesondere 60 bis 85 Gew.-%;

(B22): 2 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 25 Gew.-% und insbesondere 4 bis 20 Gew.-% und

10

(B23): 2 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 20 Gew.-% und insbesondere 4 bis 15 Gew.-%.

Hierbei beziehen sich die Gew.-%-Angaben jeweils auf die Gesamtmenge des
15 Gemischs von Monomeren (B2).

Die Monomere (B2) werden in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators umgesetzt. Als Beispiele für einsetzbare Initiatoren werden genannt: Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid oder Dicumylperoxid; Hydroperoxide,
20 wie Cumolhydroperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat oder tert.-Butylper-2-ethylhexanoat; Kalium-, Natrium- oder Ammoniumspoxodisulfat; Azodinitrile wie Azobisisobutyronitril; C-C-spaltende Initiatoren wie Benzpinakolsilylether; oder eine Kombination eines
25 nicht oxidierenden Initiators mit Wasserstoffperoxid.

Erfindungsgemäß wird die Pffropfmischpolymerisation in einem wäßrigen Medium durchgeführt.

30 Das wäßrige Medium enthält im wesentlichen Wasser. Hierbei kann das wäßrige Medium in untergeordneten Mengen die nachstehend im Detail beschriebenen

10030307-022600

1. The first part of the document is a letter from the President of the United States to the Congress, dated January 1, 1861. It is a very important document, as it sets out the policy of the new administration.

2. The second part of the document is a report from the Secretary of the Treasury, dated January 1, 1861. It contains a detailed account of the financial state of the country.

3. The third part of the document is a report from the Secretary of the Interior, dated January 1, 1861. It contains a detailed account of the state of the public lands.

4. The fourth part of the document is a report from the Secretary of the War, dated January 1, 1861. It contains a detailed account of the military forces of the country.

5. The fifth part of the document is a report from the Secretary of the Navy, dated January 1, 1861. It contains a detailed account of the naval forces of the country.

6. The sixth part of the document is a report from the Secretary of the State, dated January 1, 1861. It contains a detailed account of the foreign relations of the country.

7. The seventh part of the document is a report from the Secretary of the Education, dated January 1, 1861. It contains a detailed account of the state of the public schools.

8. The eighth part of the document is a report from the Secretary of the Agriculture, dated January 1, 1861. It contains a detailed account of the state of the agriculture of the country.

9. The ninth part of the document is a report from the Secretary of the Commerce, dated January 1, 1861. It contains a detailed account of the state of the commerce of the country.

10. The tenth part of the document is a report from the Secretary of the Public Works, dated January 1, 1861. It contains a detailed account of the state of the public works of the country.

Vernetzungsmittel (C) sowie die nachstehend im Detail beschriebenen weiteren Bestandteile (F) bis (M) und/oder sonstige gelöste feste, flüssige oder gasförmige organische und/oder anorganische, nieder- und/oder hochmolekulare Stoffe, insbesondere oberflächenaktive Substanzen, enthalten, sofern diese nicht die

5 Pffropfmischpolymerisation in negativer Weise beeinflussen oder gar hemmen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter dem Begriff „untergeordnete Menge“ eine Menge zu verstehen, welche den wäßrigen Charakter des wäßrigen Mediums nicht aufhebt.

10 Bei dem wäßrigen Medium kann es sich aber auch um reines Wasser handeln.

Die Pffropfmischpolymerisation wird vorteilhafterweise bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur und unterhalb der niedrigsten Zersetzungstemperatur der jeweils verwendeten Monomeren (B2) durchgeführt,

15 wobei bevorzugt ein Temperaturbereich von 10 bis 150°C, ganz besonders bevorzugt 70 bis 120°C und insbesondere 80 bis 110°C gewählt wird.

Bei Verwendung besonders leicht flüchtiger Monomeren (B2) kann die Pffropfmischpolymerisation auch unter Druck, vorzugsweise unter 1,5 bis 3.000

20 bar, bevorzugt 5 bis 1.500 und insbesondere 10 bis 1.000 bar mit durchgeführt werden.

Die Monomeren (B2) werden nach Art und Menge so ausgewählt, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethanacrylate (B) der vorstehend

25 beschriebenen Spezifikation resultieren. Der Fachmann kann daher, je nach angewandten Monomeren (B2), die entsprechende Menge aufgrund seines Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche leicht ermitteln. Vorzugsweise werden die Polyurethane (B1) und die Monomere (B2) in einem Mengenverhältnis von (B1) : (B2) = 10 : 1 bis 1 : 10, bevorzugt 8 : 1 bis 1 :

30 8, besonders bevorzugt 5 : 1 bis 1 : 5 und insbesondere 2,5 : 1 bis 1 : 2,5 miteinander umgesetzt.

Die radikalische Pfropfmischpolymerisation weist methodisch keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden, wie sie in den Patentschriften EP-A-0 521 928, EP-A-0 522 420, EP-A-0 522 419 oder EP-A-0 730 613 beschrieben werden. Vorzugsweise wird sie in den üblichen und bekannten Rührkesseln, Rührkesselkaskaden, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren, wie sie beispielsweise in den Patentschriften DE-B-1 071 241 oder EP-A-0 498 583 oder in dem Artikel von K. Kataoka in Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9, 1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben werden, durchgeführt. Hierbei werden die Taylorreaktoren so ausgelegt, daß auf der gesamten Reaktorlänge die Bedingungen der Taylorströmung erfüllt sind, selbst wenn sich die kinematische Viskosität des Reaktionsmediums aufgrund der Pfropfmischpolymerisation stark ändert, insbesondere ansteigt.

Der weitere wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs ist mindestens ein Aminoplastharz (C). Das Aminoplastharz (C) ist als solches oder in der Gegenwart der Bestandteile (A) und (B) wasserlöslich oder -dispergierbar.

Beispiele geeigneter Aminoplastharze (C) sind Melaminharze, Guanaminharze, Glykolurilharze oder Harnstoffharze. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 29, »Aminoharze«, und das Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., oder auf das Buch „Paints, Coatings and Solvents“, second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff., verwiesen. Des weiteren kommen die üblichen und bekannten Aminoplastharze in Betracht, deren Methylol- und/oder Methoxymethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunktionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US-A-4 710 542 und EP-B-0 245 700 sowie in dem Artikel von B. Singh und

Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben.

- 5 Besonders bevorzugt werden niedermolekulare Melaminharze (C) verwendet, welche mit Methanol, Ethanol, Propanol und/oder Butanol, insbesondere aber Methanol, verestert sind und im statistischen Mittel 0,05 bis 3, vorzugsweise 0,07 bis 2,5 und insbesondere 0,08 bis 2 Iminogruppen pro Molekül enthalten.
- 10 Noch ein weiterer wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs ist mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und/oder ein Füllstoff (D).

- Als Effektpigmente (D) können Metallplättchenpigmente wie handelsübliche
- 15 Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen sowie nichtmetallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, eingesetzt werden. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-
- 20 Pigmente« bis »Metallpigmente«, verwiesen.

- Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente (D) sind Titandioxid, Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß. Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente (D) sind Thioindigopigmente Indanthrenblau, Cromo-
- 25 phthalrot, Irgazinorange und Heliogengrün. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis »Pigmentsvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente« und Seite 567 »Titandioxid-Pigmente« verwiesen.

Beispiele geeigneter Füllstoffe (D) sind organische und anorganische Füllstoffe (D) wie Kreide, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl. Ergänzend wird
5 auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., »Füllstoffe«, verwiesen.

Die Pigmente und/oder Füllstoffe (D) können direkt oder über Pigmentpasten in die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe eingearbeitet werden, wobei als
10 Reibharze insbesondere die vorstehend beschriebenen Bestandteile (A) und/oder (B) in Betracht kommen.

Die Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs kann sehr breit variieren und kann daher allen Verwendungszwecken, für die der
15 erfindungsgemäße Beschichtungsstoff in Betracht kommt, angepaßt werden, was ein weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs ist.

Weitere besondere Vorteile resultieren, wenn die Bestandteile (A), (B), (C) und (D) in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff in Mengen von
20

- A) 2 bis 90, vorzugsweise 3 bis 80 und insbesondere 5 bis 70 Gew.-%,
- B) 1 bis 80, vorzugsweise 3 bis 70 und insbesondere 4 bis 60 Gew.-%,
- 25 C) 1 bis 80, vorzugsweise 2 bis 70 und insbesondere 3 bis 60 Gew.-% und
- D) 1 bis 95, vorzugsweise 2 bis 90 und insbesondere 3 bis 85 Gew.-%

angewandt werden, wobei die Gew.-% jeweils auf den Gesamtfeststoffgehalt des
30 Beschichtungsstoffs bezogen sind und sich die Mengen der Bestandteile (A), (B), (C) und (D) stets zu 100 Gew.-% addieren.

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

Hierbei ist es des weiteren von Vorteil, wenn die Bestandteile (A), (B) und (C) in einem Mengenverhältnis, bezogen auf den Festkörper (nicht flüchtiger Anteil) dieser Bestandteile (100%), von (A) : (B) : (C) = 25 - 70 : 10 - 40 : 10 - 40, vorzugsweise 30 - 50 : 20 - 37 : 20 - 37 und insbesondere 40 - 50 : 20 - 35 : 20 - 30 angewandt werden. Vorzugsweise sind dann die Pigmente und/oder Füllstoffe (D) in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff in einer Pigmentvolumenkonzentration enthalten, die für die Deckfähigkeit einer 45µm starken Lackierung bei einmaligem Auftrag ausreicht.

10

Des weiteren kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff noch mindestens ein Polyisocyanat (E) enthalten. Wird der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff in der Form eines Zweikomponenten- oder Mehrkomponentensystems insbesondere als erfindungsgemäßer Original-Reparaturlack verwendet, ist das Polyisocyanat (E) obligatorischer Bestandteil.

15

Als Polyisocyanate (E) kommen grundsätzlich alle der üblichen und bekannten, auf dem Lackgebiet verwendeten aliphatischen, cycloaliphatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen, aromatischen, aliphatisch-aromatischen und/oder cycloaliphatisch-aromatischen Polyisocyanate und Polyisocyanataddukte (E) in Betracht, welche auch als Lackpolyisocyanate bezeichnet werden. Vorteilhafterweise weisen diese Polyisocyanate (E) im statistischen Mittel eine Funktionalität von 2 bis 5, bevorzugt 2,5 bis 4,5 und insbesondere 2,8 bis 4,2 und Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 mPas auf. Außerdem können die Polyisocyanate (E) in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.

20

25

Beispiele geeigneter Polyisocyanataddukte (E) sind isocyanatgruppenhaltige Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Polyisocyanaten (E) bzw. (b1) hergestellt werden können und bevorzugt niederviskos sind. Es können auch Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-,

30

Iminoxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff-, Carbodiimid und/oder Urettiongruppen aufweisende Polyisocyanate verwendet werden. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate (E) werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und
5 Glycerin, erhalten.

Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Urettion- und/oder Isocyanuratgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanataddukten (E) auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, wie sie durch
10 katalytische Oligomerisierung von Hexamethylendiisocyanat unter Verwendung von geeigneten Katalysatoren entstehen, eingesetzt.

Der Gehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs an Polyisocyanaten (E) kann ebenfalls sehr breit variieren. Demgemäß kann der erfindungsgemäße
15 Beschichtungsstoff in der Form eines Zweikomponenten- oder Mehrkomponentensystems sehr leicht den unterschiedlichsten Anforderungen, welche an solche Systeme üblicherweise gestellt werden, angepaßt werden, was noch ein weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs ist. Weitere besondere Vorteile resultieren, wenn die Polyisocyanate (E) in dem
20 erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff in einer Menge von 0,5 bis 50, vorzugsweise 1 bis 40 und insbesondere 2 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, enthalten sind.

25 Darüber hinaus kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff noch weitere Bestandteile, wie sie auf dem hier in Rede stehenden technologischen Gebiet üblich und bekannt sind, in üblichen und bekannten, wirksamen Mengen enthalten. Wesentlich ist hierbei, daß die weiteren Bestandteile das vorteilhafte Eigenschaftsprofil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs nicht negativ
30 beeinflussen, sondern in vorteilhafter Weise variieren.

Beispiele geeigneter weiterer Bestandteile sind Vernetzungsmittel (F), insbesondere Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine, Carbonatgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, blockierte Polyisocyanate, beta-Hydroxyalkylamide sowie

5 Verbindungen mit im Mittel mindestens zwei zur Umesterung befähigten Gruppen, beispielsweise Umsetzungsprodukte von Malonsäurediestern und Polyisocyanaten oder von Estern und Teilestern mehrwertiger Alkohole der Malonsäure mit Monoisocyanaten, wie sie der europäischen Patentschrift EP-A-0 596 460 beschrieben werden.

10

Wenn der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff nicht nur thermisch sondern auch mit aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung, härtbar sein soll (Dual Cure), enthält er als weiteren Bestandteil mindestens einen Bestandteil (G), welcher mit aktinischer Strahlung

15 härtbar ist. Als Bestandteile (G) kommen grundsätzlich alle mit aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung, härtbaren oligomeren und polymeren Verbindungen in Betracht, wie sie üblicherweise auf dem Gebiet der UV-härtbaren oder mit Elektronenstrahlung härtbaren Beschichtungsstoffe verwendet werden. Vorteilhafterweise werden

20 strahlenhärtbare Bindemittel als Bestandteile (G) verwendet. Beispiele geeigneter strahlenhärtbarer Bindemittel (G) sind (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate, Isocyanatoacrylate und die entsprechenden Methacrylate. Des

25 weiteren enthält der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff in diesem Falle vorteilhafterweise als weiteren Bestandteil mindestens einen Photoinitiator (H), beispielsweise vom Norrish II-Typ, dessen Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten (beispielhaft sei

30 hier auf Römpp Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen), oder kationische

Photoinitiatoren (beispielhaft sei hier auf Römpf Lexikon »Lacke und Druckfarben« Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, verwiesen), insbesondere aber Benzophenone, Benzoin oder Benzoinether oder Phosphinoxide.

5

- Weitere Beispiele geeigneter weiterer Bestandteile sind Reaktivverdünner (J) für die thermische Vernetzung sowie gegebenenfalls für die Vernetzung mit aktinischer Strahlung wie verzweigte, cyclische und/oder acyclische C₉-C₁₆-Alkane, die mit mindestens zwei Hydroxylgruppen funktionalisiert sind,
- 10 vorzugsweise Dialkyloctandiole, insbesondere die stellungsisomeren Diethyloctandiole; oligomere Polyole, welche aus oligomeren Zwischenprodukten, die durch Metathesereaktionen von acyclischen Monoolefinen und cyclischen Monoolefinen gewonnen werden, durch deren Hydroformylierung und anschließender Hydrierung erhältlich sind;
- 15 hypervverzweigte Verbindungen mit einer tetrafunktionellen Zentralgruppe, wie sie in den Patentschriften WO 93/17060 oder WO 96/12754 oder in dem Buch von G. R. Newkome, C. N. Moorefield und F. Vögtle, "Dendritic Molecules, Concepts, Syntheses, Perspectives", VCH, Weinheim, New York, 1996, beschrieben werden; Polycarbonatdiole; Polyesterpolyole; Poly(meth)acrylatdiole; oder
- 20 isocyanatreaktive Lösemittel wie Butylglykol, 2-Methoxypropanol, n-Butanol, Methoxybutanol, n-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethyl-ether, Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Trimethylolpropan,
- 25 2-Hydroxypropionsäureethylester oder 3-Methyl-3-methoxybutanol sowie Derivate auf Basis von Propylenglykol, z.B. Isopropoxypropanol; Polysiloxanmakromonomere, (Meth)Acrylsäure und deren mono-, di- und höherfunktionellen Ester; Maleinsäure und deren Ester bzw. Halbester; mono-, di- und höherfunktionelle Vinylester; mono-, di- und höherfunktionelle Vinylether;
- 30 sowie mono-, di- und höherfunktionelle Vinylharnstoffe.

40030307-023602

- Weitere Beispiele geeigneter weiterer Bestandteile sind Initiatoren der thermischen Vernetzung (K), die ab 80 bis 120°C Radikale bilden wie organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, 5 Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether. C-C-spaltende Initiatoren sind besonders bevorzugt, da bei ihrer thermischen Spaltung keine gasförmigen Zersetzungprodukte gebildet werden, die zu Störungen in der Lackschicht führen könnten.
- 10 Weitere Beispiele geeigneter weiterer Bestandteile sind Lackadditive (L), welche unter den Verarbeitungs- und Applikationsbedingungen des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs vorzugsweise nicht flüchtig sind. Beispiele geeigneter Lackadditive (L) sind
- 15 - UV-Absorber;
 - Radikalfänger;
 - Katalysatoren für die Isocyanatvernetzung wie Dibutylzinndilaurat oder 20 Lithiumdecanoat;
 - Slipadditive;
 - Polymerisationsinhibitoren;
 - 25 - Entschäumer;
 - Hautverhinderungsmittel;
 - 30 - Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische

2003007-00000

Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbon-
säuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen
und Polyolen, Phenolen und Alkylphenolen;

- 5 - Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen,
Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren
Copolymere oder Polyurethane;
- Haftvermittler;
- 10 - Verlaufmittel;
- filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
- 15 - rheologiesteuernde Additive wie die aus den Patentschriften WO
94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945
bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in
der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie
Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und
20 Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des
Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische
Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie
Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure,
Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder
25 Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder
hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate;
- Flammenschutzmittel und/oder
- 30 - Biozide.

Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive (L) werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

- 5 Nicht zuletzt kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff als weiteren Bestandteil mindestens ein gegebenenfalls wassermischbares organisches Lösemittel (M) enthalten wie z.B. aliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol oder Methylcyclohexan oder Decalin, Alkylester und Alkoxyalkylester der Essigsäure oder Propionsäure wie 2-Methoxypropylacetat-1, Alkanole wie Ethanol, Ketone wie Methylisobutylketon, Glykolether Glykoletherester, Amide wie N-Methylpyrrolidon und/oder Ether wie Tetrahydrofuran.

- 15 Die Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs aus seinen Bestandteilen (A), (B), (C) und (D) sowie gegebenenfalls mindestens einem weiteren Bestandteil (F), (G), (H), (J), (L) und/oder (M) nach dem ersten erfindungsgemäßen Verfahren oder (A), (B), (C), (D) sowie mindestens einem der genannten weiteren Bestandteile einerseits sowie (E) andererseits nach dem zweiten erfindungsgemäßen Verfahren weist methodisch keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen der Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Dissolver, Extruder oder Mischdüsen nach den für die Herstellung der jeweiligen erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe geeigneten Verfahren.

- 25 Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff dient der Herstellung der erfindungsgemäßen Unidecklackierung, inklusive der erfindungsgemäßen Original-Reparaturlackierung, oder der erfindungsgemäßen Basislackierung im Rahmen der erfindungsgemäßen mehrschichtigen farb- und/oder effektgebenden Lackierung, insbesondere Zweischichtlackierung, auf grundierten oder ungrundierten Substraten.

Als Substrate kommen im Grunde alle zu lackierenden Oberflächen, die durch eine Härtung der hierauf befindlichen Lackierungen unter Anwendung von Hitze und gegebenenfalls aktinischer Strahlung nicht geschädigt werden, in Betracht, das sind z. B. Metalle, Kunststoffe, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunde,
5 Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffe, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunde dieser Materialien.

Demnach ist der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff im Grunde auch für
10 Anwendungen außerhalb der Automobillackierung geeignet, beispielsweise in der industriellen Lackierung, inklusive Coil Coating und Container Coating. Im Rahmen der industriellen Lackierungen eignet er sich für die Lackierung praktisch aller Teile und Gegenstände für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall, Radkappen oder Felgen.
15 Darüber hinaus kommt der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff auch für die Lackierung von Möbeln in Betracht.

Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (ETL)
20 hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als auch kathodische (KTL) Elektrotauchlacke, insbesondere aber KTL, in Betracht.

Mit dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff können insbesondere auch grundierte oder nicht grundierte Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA,
25 CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert werden. Die zu lackierenden Kunststoffe können selbstverständlich auch Polymerblends, modifizierte Kunststoffe oder faserverstärkte Kunststoffe sein. Es können auch die üblicherweise im Fahrzeugbau,
30 insbesondere Kraftfahrzeugbau, eingesetzten Kunststoffe zum Einsatz kommen.

the first of these is the fact that the
the second is the fact that the
the third is the fact that the
the fourth is the fact that the
the fifth is the fact that the

the sixth is the fact that the
the seventh is the fact that the
the eighth is the fact that the
the ninth is the fact that the
the tenth is the fact that the

the eleventh is the fact that the
the twelfth is the fact that the
the thirteenth is the fact that the
the fourteenth is the fact that the
the fifteenth is the fact that the

the sixteenth is the fact that the
the seventeenth is the fact that the
the eighteenth is the fact that the
the nineteenth is the fact that the
the twentieth is the fact that the

the twenty-first is the fact that the
the twenty-second is the fact that the
the twenty-third is the fact that the
the twenty-fourth is the fact that the
the twenty-fifth is the fact that the

the twenty-sixth is the fact that the
the twenty-seventh is the fact that the
the twenty-eighth is the fact that the
the twenty-ninth is the fact that the
the thirtieth is the fact that the

the thirty-first is the fact that the
the thirty-second is the fact that the
the thirty-third is the fact that the
the thirty-fourth is the fact that the
the thirty-fifth is the fact that the

the thirty-sixth is the fact that the
the thirty-seventh is the fact that the
the thirty-eighth is the fact that the
the thirty-ninth is the fact that the
the fortieth is the fact that the

the forty-first is the fact that the
the forty-second is the fact that the
the forty-third is the fact that the
the forty-fourth is the fact that the
the forty-fifth is the fact that the

the forty-sixth is the fact that the
the forty-seventh is the fact that the
the forty-eighth is the fact that the
the forty-ninth is the fact that the
the fiftieth is the fact that the

the fifty-first is the fact that the
the fifty-second is the fact that the
the fifty-third is the fact that the
the fifty-fourth is the fact that the
the fifty-fifth is the fact that the

the fifty-sixth is the fact that the
the fifty-seventh is the fact that the
the fifty-eighth is the fact that the
the fifty-ninth is the fact that the
the sixtieth is the fact that the

the sixty-first is the fact that the
the sixty-second is the fact that the
the sixty-third is the fact that the
the sixty-fourth is the fact that the
the sixty-fifth is the fact that the

the sixty-sixth is the fact that the
the sixty-seventh is the fact that the
the sixty-eighth is the fact that the
the sixty-ninth is the fact that the
the seventieth is the fact that the

the seventy-first is the fact that the
the seventy-second is the fact that the
the seventy-third is the fact that the
the seventy-fourth is the fact that the
the seventy-fifth is the fact that the

the seventy-sixth is the fact that the
the seventy-seventh is the fact that the
the seventy-eighth is the fact that the
the seventy-ninth is the fact that the
the eightieth is the fact that the

the eighty-first is the fact that the
the eighty-second is the fact that the
the eighty-third is the fact that the
the eighty-fourth is the fact that the
the eighty-fifth is the fact that the

the eighty-sixth is the fact that the
the eighty-seventh is the fact that the
the eighty-eighth is the fact that the
the eighty-ninth is the fact that the
the ninetieth is the fact that the

the ninety-first is the fact that the
the ninety-second is the fact that the
the ninety-third is the fact that the
the ninety-fourth is the fact that the
the ninety-fifth is the fact that the

the ninety-sixth is the fact that the
the ninety-seventh is the fact that the
the ninety-eighth is the fact that the
the ninety-ninth is the fact that the
the hundredth is the fact that the

the hundred-first is the fact that the
the hundred-second is the fact that the
the hundred-third is the fact that the
the hundred-fourth is the fact that the
the hundred-fifth is the fact that the

the hundred-sixth is the fact that the
the hundred-seventh is the fact that the
the hundred-eighth is the fact that the
the hundred-ninth is the fact that the
the hundred-tenth is the fact that the

the hundred-eleventh is the fact that the
the hundred-twelfth is the fact that the
the hundred-thirteenth is the fact that the
the hundred-fourteenth is the fact that the
the hundred-fifteenth is the fact that the

the hundred-sixteenth is the fact that the
the hundred-seventeenth is the fact that the
the hundred-eighteenth is the fact that the
the hundred-nineteenth is the fact that the
the hundred-twentieth is the fact that the

the hundred-twenty-first is the fact that the
the hundred-twenty-second is the fact that the
the hundred-twenty-third is the fact that the
the hundred-twenty-fourth is the fact that the
the hundred-twenty-fifth is the fact that the

the hundred-twenty-sixth is the fact that the
the hundred-twenty-seventh is the fact that the
the hundred-twenty-eighth is the fact that the
the hundred-twenty-ninth is the fact that the
the hundred-thirtieth is the fact that the

the hundred-thirty-first is the fact that the
the hundred-thirty-second is the fact that the
the hundred-thirty-third is the fact that the
the hundred-thirty-fourth is the fact that the
the hundred-thirty-fifth is the fact that the

the hundred-thirty-sixth is the fact that the
the hundred-thirty-seventh is the fact that the
the hundred-thirty-eighth is the fact that the
the hundred-thirty-ninth is the fact that the
the hundred-fortieth is the fact that the

the hundred-forty-first is the fact that the
the hundred-forty-second is the fact that the
the hundred-forty-third is the fact that the
the hundred-forty-fourth is the fact that the
the hundred-forty-fifth is the fact that the

the hundred-forty-sixth is the fact that the
the hundred-forty-seventh is the fact that the
the hundred-forty-eighth is the fact that the
the hundred-forty-ninth is the fact that the
the hundred-fiftieth is the fact that the

Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.

5

Die Applikation des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air-Heißspritzen. Die Applikation kann bei Temperaturen von max. 70 bis 80°C durchgeführt werden, so daß geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden, ohne daß bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder Schädigungen des Beschichtungsstoffs und seines gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das Heißspritzen so ausgestaltet sein, daß der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff nur sehr kurz in der oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt wird.

20

Die für die Applikation verwendete Spritzkabine kann beispielsweise mit einem gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit einem geeigneten Absorptionsmedium für den Overspray, z. B. dem Beschichtungsstoff selbst, betrieben wird.

25

Sofern der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff weitere Bestandteile (G) enthält, die mit aktinischer Strahlung vernetzbar sind, wird die Applikation bei Beleuchtung mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von über 550 nm oder unter Lichtausschluß durchgeführt. Hierdurch werden eine stoffliche Änderung oder Schädigung des Beschichtungsstoffs und des Overspray vermieden.

30

Die vorstehend beschriebenen Applikationsmethoden können im Rahmen der Herstellung der erfindungsgemäßen mehrschichtigen Lackierungen zur Herstellung aller Schichten der Lackierung angewandt werden.

- 5 Erfindungsgemäß kann die erfindungsgemäße Unidecklackschicht oder Wasserbasislackschicht je nach ihrer stofflichen Zusammensetzung thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung ausgehärtet werden.

- Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer
10 von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 3 min bis 10 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Lackschichten oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel oder Wasser. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 80 °C unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen
15 oder Veränderungen der Lackschichten eintreten, etwa eine vorzeitige vollständige Vernetzung.

- Die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem
20 Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Hierbei kann die thermische Härtung auch stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung im Falle der erfindungsgemäßen Original-Reparaturlackierung bei einer Temperatur von 50 bis 100°C, besonders bevorzugt 80 bis 100°C und insbesondere 90 bis 100°C während einer Zeit von 1 min bis zu 2 h, besonders
25 bevorzugt 2 min bis zu 1 h und insbesondere 3 min bis 30 min. Werden Substrate verwendet, welche thermisch stark belastbar sind, kann die thermische Vernetzung auch bei Temperaturen oberhalb 100°C durchgeführt werden. Im allgemeinen empfiehlt es sich, hierbei Temperaturen von 120 bis 160°C, vorzugsweise 125 bis 145°C und insbesondere 130 bis 145°C (Objekttemperatur)
30 während einer Zeit von 1 min bis zu 2 h, besonders bevorzugt 2 min bis zu 1 h und insbesondere 3 min bis 30 min anzuwenden.

the first of these is the fact that the
the second is the fact that the
the third is the fact that the

the fourth is the fact that the
the fifth is the fact that the
the sixth is the fact that the

the seventh is the fact that the
the eighth is the fact that the
the ninth is the fact that the
the tenth is the fact that the
the eleventh is the fact that the
the twelfth is the fact that the

Die thermische Härtung kann bei entsprechender stofflicher Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs durch die Härtung mit aktinischer Strahlung ergänzt werden, wobei UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlen
5 verwendet werden können. Gegebenenfalls kann sie mit aktinischer Strahlung von anderen Strahlenquellen durchgeführt oder ergänzt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Dies kann beispielsweise durch Zuführen von Kohlendioxid und/oder Stickstoff direkt an die Oberfläche der Lackschicht gewährleistet werden.

10

Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Inhibierung der Reaktion und die Bildung von Ozon zu vermeiden, unter Inertgas gearbeitet werden.

15 Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Deren Anordnung ist im Prinzip bekannt
20 und kann den Gegebenheiten des Werkstücks und der Verfahrensparameter angepaßt werden. Bei kompliziert geformten Werkstücken wie Automobilkarosserien können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche) wie Hohlräume, Falzen und andere konstruktionsbedingte Hinterschneidungen mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern verbunden
25 mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten ausgehärtet werden.

Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise in R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and
30 Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984, beschrieben.

1. The first part of the report is a general introduction to the subject of the study. It discusses the importance of the study and the objectives of the research.

2. The second part of the report is a detailed description of the methodology used in the study. It includes information about the sample size, the data collection methods, and the statistical analysis techniques.

3. The third part of the report is a discussion of the results of the study. It presents the findings of the research and compares them with the previous studies in the field.

4. The fourth part of the report is a conclusion and a list of references. The conclusion summarizes the main findings of the study and provides recommendations for future research. The references list the sources of information used in the study.

Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend erfolgen, d. h., daß abwechselnd mit UV-Strahlung und
5 Elektronenstrahlung gehärtet wird.

Werden die thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung zusammen angewandt (Dual Cure), können diese Methoden gleichzeitig oder alternierend eingesetzt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden alternierend verwendet,
10 kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden. Der Fachmann kann die Härtungsmethode, welche für jeden Einzelfall besonders gut geeignet ist, aufgrund seines allgemeinen Fachwissens
15 gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln.

Insbesondere die Kombination von thermischer Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung (Dual Cure) bietet auch bei den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen mit sehr hohem Pigmentgehalt noch Vorteile, die
20 insbesondere darin liegen, daß die Unidecklackschichten und Original-Reparaturlackschichten oder die Basislackschichten in ihren substratnahen Bereichen in der Hauptsache thermisch und in ihren Oberflächenbereichen zusätzlich durch Strahlung gehärtet werden, was zu Lackierungen von einer besonders hohen Oberflächenqualität führt.

25 Diese Härtungsmethoden können im Rahmen der Herstellung der erfindungsgemäßen mehrschichtigen Lackierungen zur Herstellung aller Schichten der Lackierung angewandt werden.

30 Bei seiner Verwendung als erfindungsgemäßer Unidecklack wird der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff vorteilhafterweise auf mit Füllerschichten

40030307-02509

the first of the two main groups of the
the second of the two main groups of the
the third of the two main groups of the
the fourth of the two main groups of the

the fifth of the two main groups of the
the sixth of the two main groups of the
the seventh of the two main groups of the
the eighth of the two main groups of the
the ninth of the two main groups of the
the tenth of the two main groups of the

the eleventh of the two main groups of the
the twelfth of the two main groups of the
the thirteenth of the two main groups of the
the fourteenth of the two main groups of the

the fifteenth of the two main groups of the
the sixteenth of the two main groups of the
the seventeenth of the two main groups of the
the eighteenth of the two main groups of the

the nineteenth of the two main groups of the
the twentieth of the two main groups of the
the twenty-first of the two main groups of the
the twenty-second of the two main groups of the

the twenty-third of the two main groups of the
the twenty-fourth of the two main groups of the
the twenty-fifth of the two main groups of the
the twenty-sixth of the two main groups of the

the twenty-seventh of the two main groups of the
the twenty-eighth of the two main groups of the
the twenty-ninth of the two main groups of the
the thirtieth of the two main groups of the

the thirty-first of the two main groups of the
the thirty-second of the two main groups of the
the thirty-third of the two main groups of the
the thirty-fourth of the two main groups of the

the thirty-fifth of the two main groups of the
the thirty-sixth of the two main groups of the
the thirty-seventh of the two main groups of the
the thirty-eighth of the two main groups of the

the thirty-ninth of the two main groups of the
the fortieth of the two main groups of the
the forty-first of the two main groups of the
the forty-second of the two main groups of the

the forty-third of the two main groups of the
the forty-fourth of the two main groups of the
the forty-fifth of the two main groups of the
the forty-sixth of the two main groups of the

the forty-seventh of the two main groups of the
the forty-eighth of the two main groups of the
the forty-ninth of the two main groups of the
the fiftieth of the two main groups of the

oder Steinschlagschutzgrundierungen versehene Substrate appliziert und ausgehärtet.

Beispiele geeigneter Beschichtungsstoffe, die der Herstellung von Füllerschichten dienen, enthalten als Bindemittel beispielsweise in Wasser lösliche oder dispergierbare Polyester und/oder Polyurethane. Wäßrige Beschichtungsstoffe dieser Art sind aus den Patentschriften DE-A-43 37 961, DE-A-44 38 504, DE-C-41 42 816 oder EP-A-0427 028 bekannt.

10 Bei seiner Verwendung als erfindungsgemäßer Wasserbasislack wird der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff vorzugsweise auf die vorstehend beschriebenen Füllerschichten oder Steinschlagschutzgrundierungen appliziert, vorgetrocknet und mit mindestens einem Klarlack überschichtet, wonach die Wasserbasislackschicht und die Klarlackschicht oder die Klarlackschichten
15 gemeinsam ausgehärtet werden (Naß-in-naß-Verfahren), wodurch die erfindungsgemäße farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung, insbesondere Zweischichtlackierung, resultiert.

Als Klarlacke zur Herstellung der Klarlackierung kommen alle üblichen und
20 bekannten Einkomponenten-, Zweikomponenten- oder Mehrkomponenten-Klarlacke, Pulverklarlacke, Pulverslurry-Klarlacke oder UV-härtbaren Klarlacke in Betracht.

Beispiele geeigneter bekannter Einkomponenten-, Zweikomponenten- oder
25 Mehrkomponenten-Klarlacke sind aus den Patentschriften DE-A-42 04 518, US-A-5,474,811, US-A-5,356,669, US-A-5,605,965, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, EP-A-0 594 068, EP-A-0 594 071, EP-A-0 594 142, EP-A-0 604 992, WO 94/22969, EP-A-0 596 460 oder WO 92/22615 bekannt.

30 Einkomponenten(1K)-Klarlacke enthalten bekanntermaßen hydroxylgruppenhaltige Bindemittel und Vernetzungsmittel wie blockierte

Polyisocyanate, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine und/oder Aminoplastharze. In einer weiteren Variante enthalten sie als Bindemittel Polymere mit seitenständigen Carbamat- und/oder Allophanatgruppen und carbamat- und/oder allophanatmodifizierte Aminoplastharze als Vernetzungsmittel (vgl. US-A-
5 5,474,811, US-A-5,356,669, US-A-5,605,965, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, EP-A-0 594 068, EP-A-0 594 071 oder EP-A-0 594 142).

Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke enthalten als wesentliche Bestandteile bekanntermaßen hydroxylgruppenhaltige Bindemittel
10 und Polyisocyanate als Vernetzungsmittel, welche bis zu ihrer Verwendung getrennt gelagert werden.

Beispiele geeigneter Pulverklarlacke sind beispielsweise aus der deutschen Patentschrift DE-A-42 22 194 oder der Produkt-Information der Firma BASF
15 Lacke + Farben AG, „Pulverlacke“, 1990 bekannt.

Pulverklarlacke enthalten als wesentliche Bestandteile vorzugsweise epoxidgruppenhaltige Bindemittel und Polycarbonsäuren als Vernetzungsmittel.

20 Beispiele geeigneter Pulverslurry-Klarlacke sind beispielsweise aus der US-Patentschrift US-A-4,268,542 und den deutschen Patentanmeldungen DE-A-195 18 392.4 und DE-A-196 13 547 bekannt oder werden in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE-A-198 14 471.7 beschrieben.

25 Pulverslurry-Klarlacke enthalten bekanntermaßen Pulverklarlacke in einem wäßrigen Medium dispergiert.

UV-härtbare Klarlacke gehen beispielsweise aus den Patentschriften EP-A-0 540 884, EP-A-0 568 967 oder US-A-4,675,234 hervor.

Von diesen werden die Zweikomponenten-Klarlacke besonders bevorzugt verwendet.

Die erfindungsgemäßen Unidecklackierungen weisen je nach Farbton
5 Schichtdicken von 15 bis 60, vorzugsweise 18 bis 55, besonders bevorzugt 20 bis 50 und mit insbesondere 25 bis 45 µm auf.

Die erfindungsgemäßen Basislackierungen weisen eine Schichtdicke von 5 bis 50,
vorzugsweise 10 bis 40, besonders bevorzugt 12 bis 30 und insbesondere 15 bis
10 25 µm auf.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff, insbesondere der erfindungsgemäße Unidecklack, ist hervorragend für die emissionsarme Lackierung größerer Objekte wie Nutzfahrzeugkarosserien, bei denen die Zweischichtlackierung nach dem
15 Naß-in-naß-Verfahren große Probleme bereitet, geeignet. Er liefert Unidecklackierungen, die sich durch guten Verlauf, Glanz, Decklackstand, Härte und praxisgerechte Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit auszeichnen. Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff, insbesondere der erfindungsgemäße Unidecklack, bildet eine hervorragende stoffliche Grundlage für den
20 erfindungsgemäßen Original-Reparaturlack. Dieser eignet sich ausgezeichnet für die Reparaturlackierung von Nutzfahrzeugen in der Linie, wobei die Anpassung des Farbtons an den Farbton der Serienlackierung in besonders einfacher Weise bewerkstelligt werden kann. Die erfindungsgemäße Reparaturlackierung haftet ausgesprochen gut auf der Serienlackierung und weist dieselben vorteilhaften
25 Eigenschaften wie diese auf. Als ein besonderer Vorteile erweist sich, daß der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff auch als Wasserbasislack verwendet werden kann. In dieser Funktion liefert er Wasserbasislackschichten, die nach einer Vortrocknung sehr gut mit festkörperreichen Zweikomponentenklarlacken überschichtet werden können, wonach die Wasserbasislackschicht und die
30 Klarlackschicht gemeinsam eingebrannt werden können. Die resultierende Zweischichtlackierung weist eine hervorragende Zwischenschichthaftung auf. In

dieser Weise ist es möglich, Stellen an Nutzfahrzeugkarosserien, die eines besonderen Schutzes bedürfen, ganz gezielt mit einer Zweischichtlackierung auszurüsten. Solche Stellen befinden sich insbesondere an den Außenflächen der Nutzfahrzeugkarosserien, wo sie in hohem Maße der Beanspruchung durch 5 Steinschlag und/oder durch Bürsten von Waschanlagen ausgesetzt sind. Die Zweischichtlackierung weist keine Haftungsprobleme im Übergangsbereich zur Unidecklackierung auf, und ihr Farbton kann bei Bedarf in besonders einfacher Weise an den Farbton der Unidecklackierung angepaßt werden. Als weiterer besonderer Vorteil erweist sich, daß die Zweischichtlackierung auch noch gezielt 10 zu dekorativen Zwecken, beispielsweise durch eine besondere Ausrüstung mit Effektpigmenten, verwendet werden kann, wobei ihre sonstigen Vorteile in vollem Umfang erhalten bleiben.

Beispiele und Vergleichsversuche

15

Herstellbeispiel 1

Die Herstellung des Polyurethanacrylats (B)

20 In einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Rückflußkühler und zwei Zulaufgefäßen wurden zu einer Mischung aus 77,6 Gewichtsteilen eines Polyesterpolyols mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 630 auf Basis von Adipinsäure, Hexandiol-1,6 und Neopentylglykol, 9,3 Gewichtsteilen Neopentylglykol, 3,0 Gewichtsteilen Trimethylolpropanmonoallylether, 0,1 Gewichtsteilen 25 Dibutylzinndilaurat und 110,2 Gewichtsteilen Methylisobutylketon 63,5 Gewichtsteile Isophorondiisocyanat hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend auf 105°C erhitzt. Bei einem Isocyanat-Gehalt von 1,8 Gew.-% wurden 15,1 Gewichtsteile Trimethylolpropan zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben, und die Reaktion wurde so lange weitergeführt, bis keine freien 30 Isocyanatgruppen mehr nachgewiesen werden konnten.

Bei einer Temperatur von 105°C wurde zu dem resultierenden Polyurethan ein Gemisch aus 69,6 Gewichtsteilen n-Butylacrylat, 69,6 Gewichtsteile Methylmethacrylat, 16,6 Gewichtsteilen 2-Hydroxypropylmethacrylat und 13 Gewichtsteilen Acrylsäure innerhalb von drei Stunden zudosiert. Gleichzeitig wurden 5,1 Gewichtsteile tert.-Butylperethylhexanoat, gelöst in 42,8 Gewichtsteilen Methylisobutylketon, innerhalb von 3,5 Stunden zudosiert. Das Reaktionsgemisch wurde während 2,5 Stunden auf 105°C erhitzt und anschließend auf 90 °C abgekühlt. Anschließend wurden 10,6 Gewichtsteile Dimethylethanolamin und 483,2 Gewichtsteile deionisiertes Wasser hinzugegeben. Nach den Entfernen des Methylisobutylketons im Vakuum erhält man eine stabile 43 %ige Dispersion des Polyurethanacrylats (B) mit einem pH-Wert 7,9.

Herstellbeispiel 2

Die Herstellung des Polyesters (A)

In ein Reaktionsgefäß aus Edestahl einem Volumen von 4l, ausgestattet mit einer regelbaren Ölumlaufheizung, einem wandgängigen Rührer, einer Füllkörperlösung, einem Wasserabscheider und einem Rückflußkühler mit einem Rücklauf auf den Kolonnenkopf sowie mit einer Temperaturmessung für das Reaktionsgemisch und den Kolonnenkopf wurden die folgenden Ausgangsprodukte eingewogen: 457 Gewichtsteile Hexahydrophthalsäure, 518 Gewichtsteile einer handelsüblichen Dimerfettsäure mit einer mittleren Molmasse von 527 und einer mittleren Funktionalität von 2,03, 398 Gewichtsteile Trimethylolpropan, 605 Gewichtsteile Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, 339 Gewichtsteile Neopentylglykol und 30 Gewichtsteile Cyclohexan als Schleppmittel. Die Ausgangsprodukte wurden geschmolzen und auf 155 °C erhitzt. Die resultierende Schmelze wurde unter Rühren während sechs Stunden auf 220 °C erhitzt. Die Steigerung der Temperatur wurde so durchgeführt, daß die Kolonnenkopftemperatur 85 °C nicht überstieg. Das resultierende

Reaktionsprodukt wurde so lange bei 220 °C gehalten, bis eine Säurezahl von 10,5 mg KOH/g erreicht war. Hiernach wurde es auf 150 °C abgekühlt, wonach 398 Gewichtsteile Trimellithsäureanhydrid zugesetzt wurden. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde wieder auf 175 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur
5 gehalten, bis eine Säurezahl von 33,2 und eine Viskosität von 235 mPas (gemessen an einer 50 %igen Lösung des Reaktionsgemischs in Ethylenglykolmono-n-butylether in einem ICI-Platte-Kegel-Viskosimeter, Kegel C, bei 23 °C) erreicht waren. Hiernach wurde sofort auf 130 °C abgekühlt und mit 900 Gewichtsteilen Ethylenglykolmono-n-butylether gelöst.

10

Die resultierende Lösung wurde auf unter 100 °C abgekühlt und mit 105 Gewichtsteilen Dimethylethanolamin versetzt. Die neutralisierte Lösung wurde in 1.000 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser dispergiert und dann mit weiterem deionisiertem Wasser auf einen Festkörpergehalt (eine Stunde; 130 °C) von 55
15 Gew.-% eingestellt. Die resultierende wäßrige Dispersion des Polyesters (A) war schwach opak und wies einen pH-Wert von 7,55 auf. Der Polyester (A) hatte eine Säurezahl von 33,2 mg KOH/g, eine Hydroxylzahl von 159 mg KOH/g, eine zahlenmittlere Molmasse von 1.250 und einen Verzweigungsgrad von 1,78 mol/kg.

20

Herstellbeispiel 3

Die Herstellung einer Weißpigmente enthaltenden Pigmentpaste

25 In einem Labor-Dissolver wurden 450 Gewichtsteile der Dispersion des Polyurethanacrylats (B) des Herstellbeispiels 1 eingewogen. Unter Rühren (4m/s) wurden hierzu in der genannten Reihenfolge 20 Gewichtsteile Isopropoxypropanol, 10 Gewichtsteile eines handelsüblichen, nichtionischen, spezielle Ankergruppen enthaltenden Polyurethans als
30 Pigmentdispersierhilfsmittel, 20 Gewichtsteile deionisiertes Wasser und 500 Gewichtsteile eines handelsüblichen Titandioxidpigments vom Rutiltyp mit

geeigneter Oberflächenbehandlung zugesetzt. Die resultierende Mischung wurde dann während fünf Minuten mit einer Geschwindigkeit von 20 m/s dissolvert. Anschließend wurde die Mischung auf einer üblichen kontinuierlich arbeitenden Laborrührwerksmühle, die SAZ-Perlen als Mahlkörper mit einem Durchmesser von 1,0 bis 1,6 mm enthielt (Füllgrad von 75%), bei einer Rotorgeschwindigkeit von 7,5 m/s gemahlen. Hierbei wurde eine spezifische Energie von 75 Wh/kg eingetragen. Die Temperatur wurde während des Mahlvorgangs auf unter 40 °C gehalten. Es resultierte eine wäßrige Pigmentpaste mit einer Verteilung des Pigments, wie sie zur Herstellung hochglänzender Unidecklackierungen notwendig ist.

Beispiel 1

Die Herstellung eines erfindungsgemäßen weißen Unidecklacks

In ein Rührgefäß aus Edelstahl wurden die nachfolgenden Bestandteile in der genannten Reihenfolge eingewogen und nach jeder Zugabe durch Rühren homogenisiert: 209 Gewichtsteile des Polyesters (A) des Herstellbeispiels 2, 18 Gewichtsteile N-Methylpyrrolidon, 27 Gewichtsteile eines aliphatischen Kohlenwasserstoffgemischs mit einem Siedebereich von 180 bis 210 °C, 5 Gewichtsteile Dimethylethanolamin, 92 Gewichtsteile eines Iminogruppen enthaltenden, mit Methanol veretherten, niedermolekularen Melaminharzes, 5 Gewichtsteile 2-Methylpropanol-1, 437 Gewichtsteile der Pigmentpaste gemäß dem Herstellbeispiel 3, 13 Gewichtsteile eines handelsüblichen Acrylatverdickers (25 %ig in deionisiertem Wasser) und 185 Gewichtsteile deionisiertes Wasser. Es resultierte ein weißer Unidecklack mit einem Gehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen von 50 Gew.-% und einer Viskosität von 1.500 mPas bei einem Schergefälle von 500 s⁻¹ in einem Rotationsviskosimeter.

Beispiel 2

Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Original-Reparaturlacks

Zu 500 Gewichtsteilen des erfindungsgemäßen weißen Decklacks des Beispiels 1 wurden 35 Gewichtsteile eines handelsüblichen Hexamethylendiisocyanatoligomeren mit enger Molmassenverteilung (75-%ig in 2-Methoxypropylacetat-1) und 2,5 Gewichtsteile einer 1-%igen Lösung von Dibutylzinndilaurat in 2-Methoxypropylacetat-1 hinzugegeben. Die resultierende Mischung wurde mit einem üblichen Laborrührer homogenisiert. Es resultierte ein weißer Original-Reparaturlack mit einem Gehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen von 51 Gew.-% und einer Standzeit bzw. Verarbeitungszeit von bis zu vier Stunden.

Beispiele 3 und 4

15 Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Unidecklacks und einer erfindungsgemäßen Original-Reparaturlackierung

Auf übliche Karosseriebleche, die mit einer 20µm dicken Elektrotauchlackierung, hergestellt aus einem handelsüblichen kationischen Elektrotauchlack, und einer 20 35µm dicken Füllerschicht, hergestellt aus einem handelsüblichen hellgrauen Wasserfüller, beschichtet waren, wurden der Unidecklack des Beispiels 1 (Beispiel 3) und der Original-Reparaturlack des Beispiels 2 (Beispiel 4) appliziert. Zu diesem Zweck wurden die Lacke mit deionisiertem Wasser auf eine Auslaufviskosität von 60'' (DIN 20/4) eingestellt.

25

Für das Beispiel 3 wurde der Unidecklack des Beispiels 1 mit einer pneumatischen Hochleistungsspritzpistole so aufgetragen, daß nach dem Einbrennen eine Schichtdicke von 43µm resultierte. Nach der Applikation wurde die Unidecklackschicht während 10 Minuten bei Raumtemperatur abgelüftet, 10 30 Minuten bei 80°C vorgetrocknet und dann in einem Umluftofen während 20 Minuten bei 140°C (Objekttemperatur) eingebrannt. Die anwendungstechnischen

Eigenschaften der resultierenden erfindungsgemäßen Unidecklackierung finden sich in der Tabelle.

Für das Beispiel 4 wurde der Original-Reparaturlack des Beispiels 2 in gleicher Weise auf die Unidecklackierung des Beispiels 3 appliziert, so daß nach der Aushärtung eine Schichtdicke von 41 µm resultierte. Nach ihrer Applikation wurde die Reparaturlackschicht während 10 Minuten bei Raumtemperatur abgelüftet und anschließend während 30 Minuten bei 100°C in einem Umluftofen getrocknet. Die anwendungstechnischen Eigenschaften der resultierenden erfindungsgemäßen Reparaturlackierung finden sich ebenfalls in der Tabelle.

Tabelle 1: Anwendungstechnische Eigenschaften der Unidecklackierung (Beispiel 3) und der Reparaturlackierung (Beispiel 4)

15	Eigenschaften	Beispiel 3	Beispiel 4
	Glanz nach Gardner bei 20° (%)	84	86
20	Haftung nach der Gitterschnittprüfung nach DIN ISO 2409: 1994-10	GT0	GTO
	Härte nach der Pendeldämpfungs- Prüfung nach König (s)	154	140
25	Lösemittelbeständigkeit im Acetontest (Doppelhübe)	>200	>200
	Steinschlagbeständigkeit nach VDA 2x500g, 2 bar (Kennwert)	2	2
30	Erichsentiefung		

100

1. *Chlorophyll a* (Chl *a*)

(DIN EN ISO 1520:1995-04)

6,6

6,0

- Die Werte der Tabelle untermauern die Vorteilhaftigkeit der erfindungsgemäßen Unidecklacke und Original-Reparaturlacke. Hinzu kommt noch, daß bei der
- 5 Herstellung der erfindungsgemäßen Unidecklackierungen weitaus weniger flüchtige organische Bestandteile, insbesondere organische Lösemittel, freigesetzt wurden, als bei der Herstellung einer üblichen und bekannten Zweischichtlackierung, bei der ein lösemittelhaltiger Zweikomponenten-Klarlack verwendet wurde. Dabei erwies sich die erfindungsgemäße Unidecklackierung bei
- 10 der Lackierung von Nutzfahrzeugen in ihren optischen und sonstigen Eigenschaften den üblichen und bekannten Zweischichtlackierung als ebenbürtig, wenn nicht gar als überlegen.

1009497 03660

Patentansprüche

5

1. Wäßriger Beschichtungsstoff, enthaltend

10

A) mindestens einen wasserlöslichen oder -dispergierbaren Polyester,

B) mindestens ein wasserlösliches oder -dispergierbares
Polyurethanacrylat,

15

C) mindestens ein Aminoplastharz, das als solches oder in der
Gegenwart der Bestandteile (A) und (B) wasserlöslich oder -
dispergierbar ist und

20

D) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und/oder
einen Füllstoff sowie gegebenenfalls

E) mindestens ein Polyisocyanat,

dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester (A) herstellbar ist aus

25

a1) einem Gemisch, enthaltend

30

a11) 40 bis 80 Mol-% mindestens einer aliphatischen oder
cycloaliphatischen Polycarbonsäure oder mindestens eines
veresterungsfähigen Derivats einer aliphatischen oder
cycloaliphatischen Polycarbonsäure oder eines Gemisches
mindestens zweier dieser Ausgangsprodukte,

a12) 20 bis 60 Mol-% mindestens einer aromatischen Polycarbonsäure, mindestens eines veresterungsfähigen Derivats einer aromatischen Polycarbonsäure oder eines Gemisches mindestens zweier dieser Ausgangsprodukte;

5

und

10

a2) mindestens 60 Mol-% mindestens eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyols, das im Molekül mindestens ein Strukturelement $-C(R^1R^2)-CH_2OH$, worin die Reste R^1 und R^2 für aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder für Methylolgruppen stehen, enthält, oder eines Gemisches mindestens zweier dieser Ausgangsprodukte.

15

2. Verfahren zur Herstellung eines wäßrigen Beschichtungsstoffs durch Vermischen mindestens der folgenden Bestandteile in einem wäßrigem Medium:

20

A) mindestens ein wasserlöslicher oder -dispergierbarer Polyester,

B) mindestens ein wasserlösliches oder -dispergierbares Polyurethanacrylat,

25

C) mindestens ein Aminoplastharz, das als solches oder in der Gegenwart der Bestandteile (A) und (B) wasserlöslich oder -dispergierbar ist, und

30

D) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und/oder ein Füllstoff;

dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester (A) herstellbar ist aus

a1) einem Gemisch, enthaltend

5 a11) 40 bis 80 Mol-% mindestens einer aliphatischen oder cycloaliphatischen Polycarbonsäure oder mindestens eines veresterungsfähigen Derivats einer aliphatischen oder cycloaliphatischen Polycarbonsäure oder eines Gemisches mindestens zweier dieser Ausgangsprodukte,

10 a12) 20 bis 60 Mol-% mindestens einer aromatischen Polycarbonsäure, mindestens eines veresterungsfähigen Derivats einer aromatischen Polycarbonsäure oder eines Gemisches mindestens zweier dieser Ausgangsprodukte;

15 und

20 a2) mindestens 60 Mol-% mindestens eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyols, das im Molekül mindestens ein Strukturelement $-C(R^1R^2)-CH_2OH$, worin die Reste R^1 und R^2 für aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder für Methylolgruppen stehen, enthält, oder eines Gemisches mindestens zweier dieser Ausgangsprodukte.

25 3. Verfahren zur Herstellung eines wäßrigen Beschichtungsstoffs durch

I) Vermischen mindestens der folgenden Bestandteile in einem wäßrigem Medium:

30

A) mindestens ein wasserlöslicher oder -dispergierbarer Polyester,

B) mindestens ein wasserlösliches oder -dispergierbares Polyurethanacrylat,

C) mindestens ein Aminoplastharz, das als solches oder in der Gegenwart der Bestandteile (A) und (B) wasserlöslich oder -dispergierbar ist, und

D) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und/oder ein Füllstoff;

wodurch die Komponente (I) resultiert;

II) Vermischen der Komponente (I) mit mindestens einem Polyisocyanat (E),

dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester (A) herstellbar ist aus

a1) einem Gemisch, enthaltend

a11) 40 bis 80 Mol-% mindestens einer aliphatischen oder cycloaliphatischen Polycarbonsäure oder mindestens eines veresterungsfähigen Derivats einer aliphatischen oder cycloaliphatischen Polycarbonsäure oder eines Gemisches mindestens zweier dieser Ausgangsprodukte,

a12) 20 bis 60 Mol-% mindestens einer aromatischen Polycarbonsäure, mindestens eines veresterungsfähigen



Derivats eine aromatischen Polycarbonsäure oder eines Gemisches mindestens zweier dieser Ausgangsprodukte;

und

5

a2) mindestens 60 Mol-% mindestens eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyols, das im Molekül mindestens ein Strukturelement $-C(R^1R^2)-CH_2OH$, worin die Reste R^1 und R^2 für aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder für Methylolgruppen stehen, enthält, oder eines Gemisches mindestens zweier dieser Ausgangsprodukte.

10

4. Der Beschichtungsstoff nach Anspruch 1, das Verfahren nach Anspruch 2 und das Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsprodukte a1) und a2) in einem molaren Verhältnis von a1) : a2) = 1,1 - 2 : 1, vorzugsweise 1,2 - 1,7 : 1 und insbesondere 1,25 - 1,6 : 1 miteinander umgesetzt werden.

15

5. Der Beschichtungsstoff nach Anspruch 1 oder 4, das Verfahren nach Anspruch 2 oder 4 und das Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Verzweigungsgrad des Polyesters (A) bei 1,0 bis 2,0, vorzugsweise 1,2 bis 1,9 und insbesondere 1,4 bis 1,8 mol/kg liegt.

20

6. Der Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1, 4 oder 5, das Verfahren nach einem der Ansprüche 2, 4 oder 5 und das Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester (A) ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 650 bis 2.500, vorzugsweise 800 bis 2.250 und insbesondere 1.000 bis 2.000 Dalton, eine Säurezahl von 25 bis 55, vorzugsweise 27 bis 50 und insbesondere 27 bis

30

40 mg KOH/g und/oder eine Hydroxylzahl von 80 bis 180, vorzugsweise 100 bis 170 und insbesondere 120 bis 160 mg KOH/g aufweist.

7. Der Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 oder 4 bis 6, das
5 Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 4 bis 6 und das Verfahren
nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die
Bestandteile (A), (B), (C) und (D) in Mengen von
- A) 2 bis 90, vorzugsweise 3 bis 80 und insbesondere 5 bis 70 Gew.-%,
10
B) 1 bis 80, vorzugsweise 3 bis 70 und insbesondere 4 bis 60 Gew.-%,
C) 1 bis 80, vorzugsweise 2 bis 70 und insbesondere 3 bis 60 Gew.-%
und
15
D) 1 bis 95, vorzugsweise 2 bis 90 und insbesondere 3 bis 85 Gew.-%,
- angewandt werden, wobei die Gew.-% jeweils auf den
Gesamtfeststoffgehalt des Beschichtungsstoffs bezogen sind und sich die
20 Mengen der Bestandteile (A), (B), (C) und (D) stets zu 100 Gew.-%
addieren.
8. Der Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 oder 4 bis 7 und das
25 Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß
der Bestandteil (E) in einer Menge von 0,5 bis 50, vorzugsweise 1 bis 40
und insbesondere 2 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf den
Gesamtfeststoffgehalt des Beschichtungsstoffs, angewandt wird.
9. Der wäßrige Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 oder 4 bis 8,
30 das Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 4 bis 7 und das Verfahren
nach einem der Ansprüche 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die

Bestandteile (A), (B) und (C) in einem Mengenverhältnis von (A) : (B) : (C) = 25 - 70 : 10 - 40 : 10 - 40, vorzugsweise 30 - 50 : 20 - 37 : 20 - 37 und insbesondere 35 - 45 : 25 - 35 : 25 - 35 angewandt werden.

- 5 10. Der wäßrige Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 oder 4 bis 9, das Verfahren nach einem der Ansprüche 2, 4 bis 7 oder 9 und das Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethanacrylat (B) erhältlich ist, indem man in einer wäßrigen Dispersion in der Gegenwart

10

B1) mindestens eines dispergierten Polyurethanharzes, das erhältlich ist aus

15

b1) mindestens einem Polyisocyanat gegebenenfalls zusammen mit mindestens einem Monoisocyanat;

20

b2) mindestens einem Polyester- und/oder Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5.000;

b3) mindestens einer Verbindung, die

25

b31) mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe sowie

b32) mindestens eine anionische und/oder durch Neutralisationsmittel in Anionen überführbare Gruppe,

und/oder

30

b33) mindestens eine nichtionische hydrophile Gruppen

enthält;

sowie

5

b4) mindestens einer Verbindung, die

b41) mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen
reaktive Gruppe und

10

b42) mindestens eine olefinisch ungesättigte Gruppe

enthält;

15

B2) mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer

radikalisch polymerisiert.

20 11. Der Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 oder 4 bis 10, das
Verfahren nach einem der Ansprüche 2, 4 bis 7, 9 oder 10 und das
Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 10, dadurch gekennzeichnet,
daß man als Aminoplastharz (C) ein Melaminformaldehydharz eines
niedrigen Kondensationsgrads mit C₁- bis C₄-Alkylethergruppen und mit
25 0,1 bis 1,5 freien Iminogruppen pro Melaminkern verwendet.

12. Der Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 oder 4 bis 11, das
Verfahren nach einem der Ansprüche 2, 4 bis 7 oder 8 bis 11 und das
Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 11 dadurch gekennzeichnet,
30 daß mindestens ein mit aktinischer Strahlung härtpbarer Bestandteil (G)
angewandt wird (Dual Cure).

13. Die Verwendung des Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 1
oder 4 bis 12, des nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2, 4
bis 7 oder 8 bis 12 hergestellten Beschichtungsstoffs und/oder des nach
5 dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 3 bis 12 hergestellten
Beschichtungsstoffs als Unidecklack oder Wasserbasislack, insbesondere
als Unidecklack in der Nutzfahrzeugserien- und -reparaturlackierung.
- 10 14. Verfahren zur Herstellung ein- oder mehrschichtiger farb- und/oder
effektgebender Lackierungen durch Applikation mindestens eines
Beschichtungsstoffs auf grundierte oder ungrundierte Substrate, dadurch
gekennzeichnet, daß man hierbei mindestens einen Beschichtungsstoff
gemäß einem der Ansprüche 1 oder 4 bis 12, mindestens einen nach dem
Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2, 4 bis 7 oder 8 bis 12
15 hergestellten Beschichtungsstoff und/oder mindestens einen nach dem
Verfahren gemäß einem der Ansprüche 3 bis 12 hergestellten
Beschichtungsstoff verwendet.
- 20 15. Ein- und mehrschichtige farb- und/oder effektgebende Lackierungen,
herstellbar aus mindestens einem Beschichtungsstoff gemäß einem der
Ansprüche 1 oder 4 bis 12, mindestens einem nach dem Verfahren gemäß
einem der Ansprüche 2, 4 bis 7 oder 8 bis 12 hergestellten
Beschichtungsstoff und/oder mindestens einem nach dem Verfahren
gemäß einem der Ansprüche 3 bis 12 hergestellten Beschichtungsstoff.
- 25 16. Grundierte und ungrundierte Substrate, enthaltend mindestens eine
einschichtige und/oder mindestens eine mehrschichtige farb- und/oder
effektgebende Lackierung gemäß Anspruch 15.
- 30



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/06286

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 590 484 A (BASF) 6 April 1994 (1994-04-06) page 2, line 54 -page 7, line 39; claims 1,14-17; examples 1,2	1
A	DE 197 05 219 A (BASF COATINGS) 13 August 1998 (1998-08-13) cited in the application page 2, line 62 -page 8, line 60 page 11, line 64 -page 12, line 20; claims	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 October 2000

Date of mailing of the international search report

08/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06286

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 590484 A	06-04-1994	US 5326815 A	05-07-1994
		CA 2106700 A	30-03-1994
		DE 69317972 D	20-05-1998
		DE 69317972 T	17-12-1998
		JP 6212123 A	02-08-1994
DE 19705219 A	13-08-1998	AU 6096598 A	08-09-1998
		BR 9807348 A	25-04-2000
		WO 9836034 A	20-08-1998
		EP 0960174 A	01-12-1999
		ZA 9801056 A	17-09-1998

203220-20202001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatio 3 Aktenzeichen
PCT/EP 00/06286

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D175/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 590 484 A (BASF) 6. April 1994 (1994-04-06) Seite 2, Zeile 54 -Seite 7, Zeile 39; Ansprüche 1,14-17; Beispiele 1,2	1
A	DE 197 05 219 A (BASF COATINGS) 13. August 1998 (1998-08-13) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 62 -Seite 8, Zeile 60 Seite 11, Zeile 64 -Seite 12, Zeile 20; Ansprüche	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"g" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Oktober 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen
PCT/EP 00/06286

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 590484 A	06-04-1994	US 5326815 A	05-07-1994
		CA 2106700 A	30-03-1994
		DE 69317972 D	20-05-1998
		DE 69317972 T	17-12-1998
		JP 6212123 A	02-08-1994
DE 19705219 A	13-08-1998	AU 6096598 A	08-09-1998
		BR 9807348 A	25-04-2000
		WO 9836034 A	20-08-1998
		EP 0960174 A	01-12-1999
		ZA 9801056 A	17-09-1998

009220-20202001

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁶ : C08G 18/40, C09D 175/06		A1	(11) International Publication Number: WO 96/20968 (43) International Publication Date: 11 July 1996 (11.07.96)
(21) International Application Number: PCT/US96/00129 (22) International Filing Date: 5 January 1996 (05.01.96) (30) Priority Data: 08/368,944 5 January 1995 (05.01.95) US (71) Applicant: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US). (72) Inventors: AERTS, Armand; Driesstraat 26, B-3461 Bekkevoort (BE). HUYBRECHTS, Jozef; Korenbloem- straat 39, B-2360 Oud-Turnhout (BE). (74) Agents: COSTELLO, James, A. et al.; E.I. du Pont de Nemours and Company, Legal/Patent Records Center, 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).		(81) Designated States: AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, NZ, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Published <i>With international search report. Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i>	
(54) Title: A HIGH-SOLIDS COATING COMPOSITION			
(57) Abstract A coating composition useful for a finish for automobiles and trucks in which the film-forming binder comprises a hydroxy-functional (meth)acrylate copolymer derived from comonomers comprising an alkyl-substituted cycloaliphatic (meth)acrylic comonomer and/or alkyl-substituted aromatic vinyl comonomer is disclosed. The composition further comprises a structured multi-hydroxyl oligoester and a cross-linking agent. The composition is characterized by an improved balance of viscosity and dry time.			

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AM	Armenia	GB	United Kingdom	MW	Malawi
AT	Austria	GE	Georgia	MX	Mexico
AU	Australia	GN	Guinea	NE	Niger
BB	Barbados	GR	Greece	NL	Netherlands
BE	Belgium	HU	Hungary	NO	Norway
BF	Burkina Faso	IE	Ireland	NZ	New Zealand
BG	Bulgaria	IT	Italy	PL	Poland
BJ	Benin	JP	Japan	PT	Portugal
BR	Brazil	KE	Kenya	RO	Romania
BY	Belarus	KG	Kyrgyzstan	RU	Russian Federation
CA	Canada	KP	Democratic People's Republic of Korea	SD	Sudan
CF	Central African Republic	KR	Republic of Korea	SE	Sweden
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapore
CH	Switzerland	LJ	Liechtenstein	SI	Slovenia
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovakia
CM	Cameroon	LR	Liberia	SN	Senegal
CN	China	LT	Lithuania	SZ	Swaziland
CS	Czechoslovakia	LU	Luxembourg	TD	Chad
CZ	Czech Republic	LV	Latvia	TG	Togo
DE	Germany	MC	Monaco	TJ	Tajikistan
DK	Denmark	MD	Republic of Moldova	TT	Trinidad and Tobago
EE	Estonia	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Spain	ML	Mali	UG	Uganda
FI	Finland	MN	Mongolia	US	United States of America
FR	France	MR	Mauritania	UZ	Uzbekistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

TITLE

A HIGH-SOLIDS COATING COMPOSITION

FIELD OF THE INVENTION

A coating composition comprising a hydroxy-
5 functional (meth)acrylate copolymer derived from
comonomers comprising a certain proportion of alkyl-
substituted cycloaliphatic (meth)acrylic comonomer
and/or alkyl-substituted aromatic vinyl comonomer is
disclosed. The composition further comprises a
10 hydroxy-functional oligomer, as described below, which
can crosslink with a crosslinking agent to form a
thermosetting coating composition.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Automobiles and trucks receive exterior finishes
15 for several well known reasons. First, such finishes
provide barrier protection against corrosion. Second,
consumers prefer an exterior finish having an
attractive aesthetic finish, including high gloss and
excellent DOI (distinctness of image).

20 A typical automobile steel panel or substrate has
several layers of finishes or coatings. The substrate
is typically first coated with an inorganic rust-
proofing zinc or iron phosphate layer over which is
provided a primer which can be an electrocoated primer
25 or a repair primer. Optionally, a primer surfacer can
be applied to provide for better appearance and/or
improved adhesion. A pigmented basecoat or colorcoat
is next applied over the primer. A typical basecoat
or colorcoat comprises a pigment, which may include
30 metallic flakes in the case of a metallic finish. In
order to protect and preserve the aesthetic qualities
of the finish on the vehicle, it is well known to
provide a clear (unpigmented) topcoat over the colored
(pigmented) basecoat, so that the basecoat remains
35 unaffected even on prolonged exposure to the
environment or weathering.

Automotive coating compositions have, in recent
years, been the subject of increasingly demanding
regulations regarding the volatile organic content

(VOC) of the compositions. Even lower VOC requirements are expected to come into effect in future years. Consequently, various approaches to responding to these present or future regulations are
5 being tried, including the development of aqueous coatings, high-solids coatings, and powder coatings. A problem with high-solids coatings has been, however, that they usually require lower molecular weight film-forming polymers in order to provide compositions
10 having sprayable viscosities. But the use of low molecular weight polymers have resulted in a drop in the drying performance of the coatings when applied to an automotive substrate. The tack time is slower, which would mean that cars would take significantly
15 longer time to paint. A goal has therefore been to develop an improved automotive coating composition in which an increase in the solids content of the composition would not result in a lower dry-time performance.

20 Many film-forming polymers useful in coating compositions are known in the art. Commonly such polymers are acrylic or methacrylate polymers which are typically linear polymers that cure in the presence of a crosslinking agent. However,
25 compositions containing oligomers are also known. For example, U.S. Patent No. 4,322,508 (1982) discloses a high-solids paint composition based on a hydroxy-functional oligomer in combination with a hydroxy-functional copolymer and a crosslinking agent capable
30 of reacting with these binders components. The hydroxy-functional oligomer is prepared by esterification between a carboxylic acid and an epoxide. This patent does not disclose the use of monoepoxyesters in the preparation. DE 1528802 (1994)
35 discloses the preparation of polyesters having a narrow molecular weight distribution, which preparation uses monoepoxyesters.

U.S. Patent No. 3,804,438 (1989) describes polyester oligomers prepared via standard

polycondensation. The molecular weight (M_w) distribution will be broader than oligomers prepared via ring opening polycondensation with negative impact on properties.

- 5 GB 1,286,451 A (1968) describes oligomers prepared via ring opening polycondensation. All examples, however, are directed to epoxides, as also mentioned in U.S. Patent No. 4,322,508.
- 10 GB 1,528,802 A (1978) describes a two-stage process for making oligomers. No acid-anhydrides are mentioned, however, nor are such oligomers combined, in formulation, with acrylics.
- 15 EPO 317,184, EPO 316,874, and U.S. Patent Nos. 4,713,427 and 4,732,791 describe coating compositions using polyols and epoxy and anhydride binders for crosslinking. U.S. Patent No. 4,113,702 (1978) describes compositions in which an acid functional polyester of specified viscosity is reacted with an epoxy ester. U.S. Patent No. 4,659,778 (1978) covers
- 20 oligomers, as may be employed in the present invention, which oligomers, however, have less than 52 carbon atoms.

- Various coating compositions containing copolymers having substituted or branched cyclo-
- 25 aliphatic groups of various sizes or numbers of carbon atoms are also known. For example, U.S. Patent No. 4,603,064 describes coating compositions, for use in clearcoats, based on acrylics prepared via a combination of silane-functional monomers and
- 30 isobornyl (meth)acrylate. U.S. Patents No. U.S. 3,644,258 discloses the use of tertiaryl butylstyrene monomer in coating compositions. U.S. Patent No. 5,098,952 covers coating compositions based on a blend of a low glass transition temperature (T_g) high-
- 35 hydroxyl acrylic copolymer with a high T_g low-hydroxyl acrylic copolymer.

None of the above references disclose the combination of such hydroxy-functional oligomers with a copolymer having a minimum amount of a branched or

substituted cycloaliphatic (meth)acrylate monomer or substituted aromatic vinyl monomer. Applicants have quite unexpectedly found that the use of such a copolymer with alkyl-substituted cycloaliphatic or
5 alkyl-substituted aromatic groups off the backbone, in combination with a multifunctional hydroxy-functional oligoester, solves the problem of obtaining the necessary balance of solids, reactivity, and physical dry time in a coating composition, which balance
10 cannot be achieved with (meth)acrylate copolymers having only shorter chain alkyl or long chain linear alkyl (meth)acrylate monomer units.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention is directed to a
15 potentially high-solids coating composition comprising a blend of the following separate components:

- (a) a hydroxy-functional branched oligoester having at least one hydroxy group on each of at least three separate branches of the
20 oligoester and having a polydispersity of less than 2.5, a hydroxy value of between 80 and 280, and a number average molecular weight (M_n) between 150 and 3000;
- (b) a hydroxy-functional acrylic or methacrylic
25 copolymer with an M_n between 500 and 15000 having a hydroxy-functional monomer content between 10-50 weight percent of the copolymer and an alkyl-substituted cycloaliphatic (meth)acrylic monomer and/or
30 alkyl-substituted aromatic vinyl monomer content of at least 10 percent by weight of the copolymer;
- (c) a crosslinking agent capable of reacting
35 with both components (a) and (b) above in the presence of an effective amount of catalyst.

The present composition is especially useful for finishing the exterior of automobiles and trucks and parts thereof. The present composition, depending on

the presence of pigments and other conventional components, may be used as a primer, primer surfacer, basecoat, and/or clearcoat. It is especially advantageous for use in a clearcoat. The claimed
5 composition further includes a substrate having adhered thereto a coating according to the above composition.

The present invention offers several significant advantages. Applicants have found that the
10 combination of the first two binder components (a) and (b) above gave a remarkably good balance of properties at a high solids content. Specifically, the balance of physical (lacquer type) drying and chemical (crosslinking) drying in relation to solids content
15 was significantly better when compared to binder combinations outside the claimed composition. Compositions according to the present invention also show good acid-etch resistance and, with respect to a topcoat, good gloss.

20 DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention is directed to a coating composition comprising a novel combination of binder components. In general, the total polymeric and oligomeric components of a coating composition are
25 conventionally referred to as the "binder" or "binder solids" and are dissolved, emulsified or otherwise dispersed in a liquid solvent or carrier. The binder solids generally include all the normally solid polymeric components of the composition. Generally,
30 catalysts, pigments, or chemical additives such as stabilizers are not considered part of the binder solids. Non-binder solids other than pigments usually do not amount for more than about 10% by weight of the composition. The coating composition of the present
35 invention suitably contains about 25-80%, more typically 50-70% by weight of the binder, and about 20-75%, more typically 30-50% by weight, of a solvent or carrier.

The present composition suitably comprises about 5 to 50 percent, preferably 10 to 30 percent, based on the weight of the binder, of a hydroxy-functional oligoester. As indicated above, this hydroxy-
5 functional branched oligoester has at least one hydroxy group on each of at least three separate branches of the oligoester, has a polydispersity of less than 2.5, a hydroxy value of between 80 and 280, and a number average molecular weight (M_n) between 150
10 and 3000. Such oligoesters are sometimes referred to as "star" or "dendrite" oligomers because they have a plurality of arms or branches.

This oligoester may be prepared using a monoepoxyester and preferably a monoepoxyester of a
15 branched polycarboxylic acid such as a tertiary fatty acid like Cardura™ E10 (versatic acid C_{10}) or Cardura™ E5 (pivalic acid C_5), at least one of which is presently commercially available from Shell. Applicants have found that monoepoxyesters give
20 narrower M_w distributions, have improved reactivity and, therefore, shorter reaction times with less side products. Oligomers based on monoepoxyesters also may exhibit better outdoor durability than other epoxides. However, the broad scope of the present invention is
25 not limited by any particular method of preparing the components of the composition, since various alternate methods are known in the art, for example, as disclosed in U.S. Patent No. 4,322, 508, hereby incorporated by reference in its entirety.

30 The hydroxy-functional oligomer may be synthesized by various routes, but preferably by employing a ring-opening polycondensation reaction in which r moles of a multi-functional or s -functional polyol (wherein s is preferably up to four, but at
35 least two) or a blend of polyols, so that the average functionality is at least two, are reacted with up to or less than $r \times s$ moles of an anhydride and/or acid anhydride and further with a sufficient amount of a

monoepoxyester to convert the acid groups into hydroxyl groups.

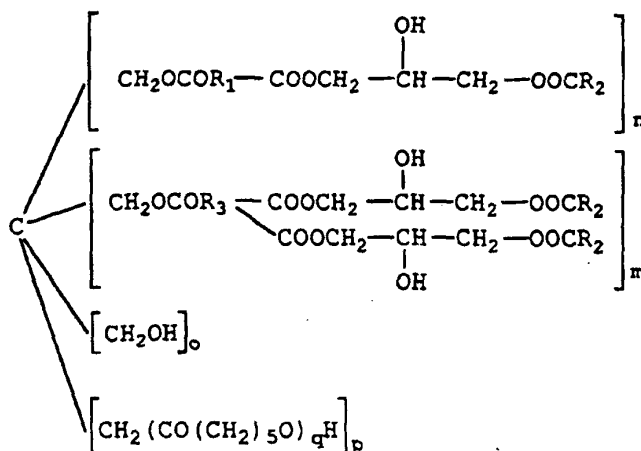
Suitable polyols for the above-mentioned synthesis are glycerine, trimethylolpropane, 5 pentaerythritol, neopentyl glycol, ethyleneglycol, and the like. Suitable anhydrides for the above-mentioned synthesis include succinic anhydride, maleic anhydride, phthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride, methylhexahydrophthalic anhydride, and the 10 like.

Suitable acid-anhydrides for the above-mentioned synthesis are trimellitic anhydride, hydrogenated trimellitic anhydride, the Diels-Alder adduct of maleic anhydride with sorbic acid, the hydrogenated 15 Diels-Alder adduct of maleic anhydride and sorbic acid, and the like.

Suitable monoepoxyesters which can be used for the above-mentioned synthesis are the epoxyesters of benzoic acid, acetic acid, privalic acid 20 (Cardura™ E5), versatic acid (Cardura™ E10), isobutyric acid (Cardura™ E4 commercially available from Dow), and the like.

During the synthesis, the ring opening condensation of lactones (e.g., caprolactone) can also 25 be used. The amount of ϵ -caprolactone as a weight percent of the composition, however, preferably is less than 50 percent. The oligomer should have a functionality of at least 2, and preferably an OH value of 120 to 250 and a number average M_n of less 30 than 2500.

By way of illustration, one structural embodiment of the oligomer, for use in the present invention, can be drawn as follows if the starting polyol is monopentaerythritol.



wherein, in this example, $n + m + o + p$ is equal to 4 because it is an example of an oligomer with four branches, although other oligomers employed in the invention may have three branches, as indicated above.

- 5 In this example, for better properties, each of o and p are independently a maximum of 2 and each of n and m are independently a maximum of 4. The subscript q may be from 1 to 3. In a preferred four-functional embodiment, $p = 0$, $o = 0$, and $n = 3$. For other
- 10 branched oligomers with at least three branches, o and p should be a maximum of 2. In the above formula, R_1 and R_3 are independently an aliphatic, aromatic or cycloaliphatic linkage with up to 9 carbon atoms and R_2 is an aliphatic, aromatic or cycloaliphatic linkage
- 15 with up to 18 carbon atoms.

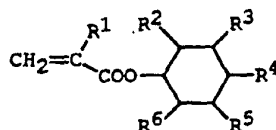
The present composition suitably comprises about 10 to 90 percent, preferably 30 to 70 percent, based on the weight of the binder, of one or more (meth)acrylate copolymers. This copolymer comprises:

- 20 (a) 10-50 weight percent, preferably 20-35 percent, by weight of the copolymer, of a hydroxy-functional monomer; and
- (b) 10-90 weight percent, preferably 15 to weight 60 percent, most preferably 20 to 40 weight percent, of comonomers selected from the group consisting of alkyl-substituted

- 5 cycloaliphatic (meth)acrylic comonomers,
alkyl-substituted aromatic vinyl comonomer
and combinations thereof, wherein the alkyl-
substituted cycloaliphatic group is at least
C₉ (has at least nine carbon atoms,
preferably 9 to 12) and the alkyl-
substituted aromatic vinyl group is at least
C₁₀ (has at least 10 carbon atoms, preferably
10 to 12).
- 10 (c) 0-80 weight percent, preferably 25 to 50
percent, of other copolymerizable
comonomers.

Such alkyl-substituted cycloaliphatic acrylate or
methacrylates may include, among others, trimethyl-
15 cyclohexyl methacrylate, t-butyl cyclohexyl meth-
acrylate, isobornyl methacrylate, or combinations
thereof. Preferred aromatic vinyl monomers are alkyl-
substituted styrene such as t-butyl styrene. The
latter monomer is commercially available from Deltech,
20 Interorgana, or Amoco in the U.S.A. Blends of the
above-mentioned comonomers, for example, t-butyl-
styrene with such monomers as isobornyl-, t-butyl-
cyclohexyl-, or trimethylcyclohexyl-acrylate or
methacrylate are also suitable.

25 The alkyl substitution in the above comonomers
may include one or more (preferably 1) alkyl groups
each independently having 1 to 6 carbon atoms
(preferably 3 to 4 carbon atoms.) The term alkyl-
substituted, in this application, is meant to include
30 an aliphatic bridge between carbon atoms on a cyclo-
aliphatic ring. A preferred alkyl-substituted cyclo-
aliphatic monomer, for use in the above-mentioned
copolymer, may have a formula as follows:



wherein R^1 is H or CH_3 and R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , and R^6 are each independently H, CH_3 or $C[CH_3]_3$, and wherein optionally a $-C[CH_3]_2$ -bridge may exist in a para position on the ring, and wherein the ring group
5 attached to the $COO-$ group has at least 9 carbon atoms, preferably 9 to 12 carbon atoms, and wherein the T_g of the monomer is preferably greater than $100^\circ C$. For example, the reported T_g of homopolymers of
10 isobornyl methacrylate is $110^\circ C$, of t-butyl styrene is $110^\circ C$, and of t-butyl cyclohexyl methacrylate is $110^\circ C$.

The hydroxy-functional copolymer is suitably prepared by conventional free radical induced polymerizations of suitable unsaturated monomers. The
15 copolymer contains 10-50% of hydroxy-functional monomers selected from hydroxyalkyl esters of mono- or di-ethylenically unsaturated carboxylic acids. Ethylenically unsaturated monomers containing hydroxy functionality that may be used in the copolymer "
20 include hydroxy alkyl acrylates and hydroxy alkyl methacrylates, wherein the alkyl has 1 to 12 carbon atoms. Suitable monomers include hydroxy ethyl acrylate, hydroxy propyl acrylate, hydroxy isopropyl acrylate, hydroxy butyl acrylate, hydroxy ethyl
25 methacrylate, hydroxy propyl methacrylate, hydroxy isopropyl methacrylate, hydroxy butyl methacrylate, and the like, and mixtures thereof. Further examples are the reaction product of acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, maleic acid, fumaric acid with
30 monoepoxy compounds such as ethylene oxide, alkylepoxy ethers, alkylepoxyesters, and the like. A hydroxy-functionality may also be obtained from monomer precursors, for example, the epoxy group of a glycidyl methacrylate unit in a polymer. Such an epoxy group
35 may be converted, in a post polymerization reaction with water or a small amount of acid, to a hydroxy group.

Preferably, the balance of the copolymer comprises other (meth)acrylate and/or vinyl monomers,

Many examples of such crosslinkers are commercially available as will be appreciated by those skilled in the coatings art. Various isocyanates employed as crosslinking agents are described in U.S. Patent No.

5 4,322,508, incorporated by reference. However, the biuret or cyclotrimer of hexamethylene diisocyanate or isophorone diisocyanate are preferred.

Trifunctional isocyanates may be used, for example, triphenylmethane triisocyanate, 1,3,5-benzene
10 triisocyanate, 2,4,6-toluene triisocyanate, an adduct of trimethylol and tetramethyl xylene diisocyanate sold under the tradename "Cythane 3160," "Desmodur" N 3390 which is the trimer of hexamethylene diisocyanate, and the like. Optionally, one can use a
15 polyisocyanate acrylic copolymer derived from isocyanatoethyl methacrylate (commercially available as TMI) and the like, as, for example, disclosed in U.S. Patent 4,965,317 (col. 5) hereby incorporated by reference.

20 As indicated above, the polyisocyanate may optionally be blocked. Examples of suitable blocking agents are those materials which would unblock at elevated temperatures, for example, lower aliphatic alcohols such as methanol, oximes such as methylethyl
25 ketone oxime, and lactams such as epsiloncaprolactam. Blocked isocyanates can be used to form stable one-package systems. Polyfunctional isocyanates with free isocyanate groups can be used to form two-package room temperature curable systems. In these systems, the
30 product and isocyanate curing agent are mixed just prior to their application.

Other film-forming polymers, preferably 0 to 45 percent by weight, based on the weight of the binder, may also be used in conjunction with the above-
35 mentioned components. Other film-forming polymers may be linear or branched and may include acrylics, acrylourethanes, polyesters, polyester urethanes, polyethers, and polyether urethanes that are compatible with the other components of the binder.

including styrene, methyl styrene, and/or vinyltoluene monomers. By the term "(meth)acrylate" in this application is meant methacrylate, acrylate or combinations thereof. Preferably, the majority of these monomers (greater than 50% by weight) in the balance of the copolymer should be methacrylate or acrylate monomers. For example, alkyl methacrylates having 1-12 carbons in the alkyl group can be used such as methyl methacrylate, ethyl methacrylate, propyl methacrylate, isopropyl methacrylate, iso-butyl or tertiary-butyl methacrylate, pentyl methacrylate, hexyl methacrylate, 2-ethyl-hexyl methacrylate, nonyl methacrylate, lauryl methacrylate and the like or combinations thereof. Aryl methacrylates such as benzyl methacrylate also can be used. Half- and diesters of maleic, itaconic, or fumaric acid and combinations thereof can also be used.

The composition of the hydroxy-functional copolymer is such that the hydroxyl value is preferably between 60 and 180, the number average M_n below 4000, and the calculated T_g above 30°C. The copolymer may be prepared using free radical initiated polymerization in solution, for example, as described in U.S. 4,322,508, already incorporated by reference.

The weight ratio of oligomer to (meth)acrylate copolymer is suitably from 5/95 up to 95/5, preferably 80/20 to 20/80, most preferably between 30/70 and 70/30.

The oligomer should have at least two hydroxyl groups per molecule, an OH value of 120 to 250, preferably between 140 and 220, and number average molecular weight of less than 2500.

The (meth)acrylate copolymer should have an OH value of 60 to 180, preferably between 100 and 150, a calculated T_g (using the Fox equation) of at least 40°C, preferably above 50°C, and a number average molecular weight M_n of less than 4000.

The coating composition contains one or more crosslinkers preferably based on polyisocyanates.

The amounts of oligoester, copolymer, curing agent, and catalyst will, of course, vary widely depending upon many factors, among them the specific components of the composition and the intended use of the composition.

In addition, a composition according to the present invention may contain a variety of other optional ingredients, including pigments, pearlescent flakes, fillers, plasticizers, antioxidants, surfactants and flow control agents.

To improve weatherability of a finish produced by the present coating composition, an ultraviolet light stabilizer or a combination of ultraviolet light stabilizers can be added in the amount of about 0.1-5% by weight, based on the weight of the binder. Such stabilizers include ultraviolet light absorbers, screeners, quenchers, and specific hindered amine light stabilizers. Also, an antioxidant can be added, in the about 0.1-5% by weight, based on the weight of the binder.

Typical ultraviolet light stabilizers that are useful include benzophenones, triazoles, triazines, benzoates, hindered amines and mixtures thereof. Specific examples of ultraviolet stabilizers are disclosed in U.S. Patent 4,591,533, the entire disclosure of which is incorporated herein by reference.

The composition may also include conventional formulation additives such as flow control agents, for example, Resiflow® S (polybutylacrylate), BYK™ 320 and 325 (high molecular weight polyacrylates); rheology control agents, such as fumed silica, microgels, and non-aqueous dispersion polymers; water scavengers such as tetrasilicate, trimethyl orthoformate, triethyl orthoformate, and the like.

When the present composition is used as a clearcoat (topcoat) over a pigmented colorcoat (basecoat) to provide a colorcoat/clearcoat finish, small amounts of pigment can be added to the clear

coat to provide special color or aesthetic effects such as tinting.

The present composition can be pigmented and used as the colorcoat, monocoat, primer, or primer
5 surfacer. The composition has excellent adhesion to a variety of metallic or non-metallic substrates, such as previously painted substrates, cold rolled steel, phosphatized steel, and steel coated with conventional primers by electrodeposition. The present composition
10 can also be used to coat plastic substrates such as polyester reinforced fiberglass, reaction injection-molded urethanes and partially crystalline polyamides.

When the present coating composition is used as a
15 basecoat, typical pigments that can be added to the composition include the following: metallic oxides such as titanium dioxide, zinc oxide, iron oxides of various colors, carbon black, filler pigments such as talc, china clay, barytes, carbonates, silicates and a
20 wide variety of organic colored pigments such as quinacridones, copper phthalocyanines, perylenes, azo pigments, indanthrone blues, carbazoles such as carbazole violet, isoindolinones, isoindolones, thioindigo reds, benzimidazolinones, metallic flake
25 pigments such as aluminum flake and the like.

The pigments can be introduced into the coating composition by first forming a mill base or pigment dispersion with any of the aforementioned polymers used in the coating composition or with another
30 compatible polymer or dispersant by conventional techniques, such as high speed mixing, sand grinding, ball milling, attritor grinding or two roll milling. The mill base is then blended with the other constituents used in the coating composition to obtain
35 the present coating compositions.

The coating composition can be applied by conventional techniques such as spraying, electrostatic spraying, dipping, brushing, flowcoating and the like. The preferred technique is spraying.

The present composition may be used as an ambient cure, especially for refinish, or at elevated temperature. In OEM applications, the composition is typically baked at 100-150°C for about 15-30 minutes to form a coating about 0.1-3.0 mils thick. When the composition is used as a clearcoat, it is applied over the colorcoat which may be dried to a tack-free state and cured or preferably flash dried for a short period before the clearcoat is applied. The colorcoat/clearcoat finish is then baked as mentioned above to provide a dried and cured finish.

It is customary to apply a clear topcoat over a basecoat by means of a "wet-on-wet" application, i.e., the topcoat is applied to the basecoat without curing or completely drying the basecoat. The coated substrate is then heated for a predetermined time period to allow simultaneous curing of the base and clear coats.

The following examples illustrate the invention. All parts and percentages are on a weight basis unless otherwise indicated. All molecular weights disclosed herein are determined by gel permeation chromatography using a polystyrene standard.

EXAMPLE 1

This example illustrates the preparation of a hydroxy-functional oligomer which would be suitable for use in the claimed composition. A 160.16 g amount of butylacetate, 136 g of monopentaerythritol, and 504 g of methylhexahydrophthalic anhydride are loaded in a glass reactor and heated to reflux until dissolved. Afterwards, 750 g of CE10 (Cardura™ E10 - glycidyl ester of versatic acid) are added, followed by 1.39 g of dibutyl tin dilaurate dissolved in 8.61 g of butylacetate. The mixture is further refluxed until the acid value (AV) or acid number (AN), synonymous terms, is below 3. A further 177.33 g of butylacetate are added. The total reaction time is about 3 hours. Exemplary test results were as

follows. The hydroxy numbers or values are calculated from the theoretical structure.

	<u>Parameter</u>	<u>Value</u>
	Solids	80.5%
	Viscosity	X
	AN	2.8
	M _n	1190
	M _w	1460
	Molar ratio:	
	monopentaerythritol/methylhexahydrophthalic anhydride/Cardura™ E10	1/3/3
	OH ≠ theoretical	161

EXAMPLE 2

This example illustrates the preparation of a hydroxy-functional oligomer which, however, is less preferred than the oligomer of Example 1 for use in the claimed composition. An oligomer was prepared via conventional polyesterification at 230°C using 474 g isononanoic acid, 276 g glycerine, 136 g mono-
 5 pentaerythritol and 504 g methylhexahydrophthalic anhydride. The structure can be compared with Example 1 on a molar basis if one uses isononanoic acid as a reference for versatic acid as found in the structure of Cardura™ E10. The mixture was diluted
 10 with 108 g of butylacetate. The results were as follows:

	<u>Parameter</u>	<u>Value</u>
	Solids	79.5%
	Viscosity	Y
	AN	1.5
	M _n	1550
	M _w	4750
	Molar ratio:	
	monopentaerythritol/methylhexahydrophthalic anhydride/isononanoic acid/glycerine	1/3/3/3
	OH ≠ theoretical	175

The results show a broader M_w distribution compared with Example 1 and a less favorable solids/viscosity balance.

COMPARATIVE EXAMPLE 3

5 This example illustrates the preparation of a hydroxy-functional oligomer which would be suitable for use in the claimed composition, but which again is less favorable than the oligomer of Example 1. The procedure of Example 1 was repeated using 411 g of
10 ethylhexylglycidyl ether (Grilonit 1803) instead of Cardura™ E10 followed by 41 g of butylacetate and 1.05 g of dibutyl tin dilaurate dissolved in 8.95 g of butylacetate. After 8 hours reaction time, the acid
15 value was still 75, although on a molar basis it should be below three. An additional amount of dimethylcyclohexylamine catalyst (135 g) was added as well as 330 g of ethylhexylglycidyl ether. After an additional 16 hours reaction time, the mixture was diluted with 50 g butylacetate. The results were as
20 follows:

<u>Parameter</u>	<u>Value</u>
Solids	81
Viscosity	D + 1/3
AN	11.9
M_n	750
M_w	1590
Molar ratio: monopentaerythritol/methylhexahydrophthalic anhydride/ethylhexylglycidyl ether	1/3/3
OH ≠ theoretical	214

This reference example shows that the use of epoxiesters is more favorable than the use of epoxy ethers, as mentioned previously.

EXAMPLE 4

25 This example illustrates the preparation of a hydroxy-functional oligomer which would be suitable for use in the claimed composition, but which is less preferred than Example 1. The procedure of Example 1

was repeated but using 546 g of cyclododecane epoxide (CDE) followed by 47 g of butylacetate and 1.49 g of butylacetate dissolved in 8.51 g butylacetate.

Although the AN should be low on a molar basis, after
5 16 hours reflux it remained at 115. The results were as follows:

<u>Parameter</u>	<u>Value</u>
Solids	80.5
Viscosity	U -
AN	115
M_n	180
M_w	620
Molar ratio: monopentaerythritol/ethylhexahydrophthalic anhydride/cyclododecane epoxide	1/3/3
OH \neq theoretical	214

The M_w is lower than theoretically calculated.
The molecular weight distribution was bimodal showing
10 side reactions.

EXAMPLE 5

This example illustrates the preparation of a preferred hydroxy-functional oligomer which would be suitable for use in the claimed composition. The
15 procedure of Example 1 was followed using 115.91 g of butylacetate, 136 g of monopentaerythritol and 336 g of methylhexahydrophthalic anhydride in the reactor followed by 500 g of Cardura™ E10 and 0.97 g dibutyl tin dilaurate in 9.03 g of butylacetate. The batch
20 was refluxed till AN > 3 and further diluted with 117.09 g of butylacetate. Tests results were as follows:

<u>Parameter</u>	<u>Value</u>
Solids	82 %
Viscosity	X + 1/3
AN	3
M_n	1200
M_w	1520

Molar ratio:
monopentaerythritol/methylhexahydrophthalic
anhydride/Cardura™ E10 1/2/2
OH ≠ theo 231

EXAMPLE 6

This example illustrates the preparation of another hydroxy-functional oligomer which would be suitable for use in the claimed composition. The oligomer solution of Example 5, in the amount of 1215 g, is further refluxed for 4 hours with 114 g of ε-caprolactone and 10 g of butylacetate. The solution is further diluted with 18.5 g of butylacetate. The test results were as follows:

<u>Parameter</u>	<u>Value</u>
Solids	82.2%
Viscosity	W
AN	2.9
M _n	1100
M _w	1450
free ε-caprolactone left	none
Molar ratio:	
monopentaerythritol/methylhexahydrophthalic anhydride/Cardura™ E10/ε-caprolactone	1/2/2/1
OH ≠ theoretical	207

10

EXAMPLE 7

This example illustrates the preparation of another hydroxy-functional oligomer which would be suitable for use in the claimed composition. All together 1100 g of methoxyether of propylene glycol acetate, 136 g of monopentaerythritol and 768 g of trimellitic anhydride are refluxed in a glass reactor until dissolved. A further 0.9 g of dimethylcyclohexylamine dissolved in 4.1 g methoxyether of propylene glycol acetate are added and refluxed for 2 hours. Subsequently, 2000 g of Cardura™ E10 were added and the mixture further refluxed until the AN was below 10 after adding an additional 2 grams of

dimethylcyclohexylamine in 3 g of methoxyether of propylene glycol acetate. At the end, another 454 g of methoxyether of propylene glycol acetate were added. The total reaction time was 5 hours. The results were as follows:

<u>Parameter</u>	<u>Value</u>
Solids	66.3%
Viscosity	N +
AN	6.9
M _n	1000
M _w	2300
Molar ratio: monopentaerythritol/trimellitic anhydride/ Cardura™ E10	1/4/8
OH ≠ theoretical	155

EXAMPLE 8

This example illustrates the preparation of a hydroxy-functional oligomer which would be suitable for use in the claimed composition, but which would be less preferred than the previous example. The procedure of Example 7 was repeated, however, adding 1568 g of ethylhexylglycidyl ether (Grilonit 1807) followed by 1.6 g of dimethylcyclohexylamine in 3.4 g of methoxyether of propylene glycol acetate. After 24 hours reaction time and adding extra amount of up to 1.6 g of dimethylcyclohexylamine catalyst, the AN remained 43. An additional amount of 457 g of ethylhexylglycidyl ether were added with an extra 6 hours of refluxing and thinning with 221 g of methoxyether of propylene glycol acetate. The molecular weight distribution of the final reaction product was much broader than Example 7, showing more side reactions of the ethylhexylglycidyl ether. The results were as follows:

<u>Parameter</u>	<u>Value</u>
Solids	64.6%
Viscosity	DT
AN	0.5
M _n	700
M _w	3000
Molar ratio: monopentaerythritol/trimellitic anhydride/ ethylhexylglycidyl ether	1/4/8
OH ≠ theoretical	182

EXAMPLE 9

This example illustrates the preparation of another hydroxy-functional oligomer which would be suitable for use in the claimed composition. All together, 688 g of butylacetate, 136 g of monopentaerythritol and 792 g of hydrogenated trimellitic anhydride were refluxed until dissolved. Further were added 2000 g of Cardura™ E10 followed by 2.93 g of dibutyl tin dilaurate in 7.07 g of butylacetate, and the mixture was refluxed until the AN was below 3. Finally, 34 g of butylacetate were added. The results were as follows:

<u>Parameter</u>	<u>Value</u>
Solids	81%
Viscosity	Z 2
AN	2.7
M _n	1960
M _w	3360
Molar ratio: Monopentaerythritol/hydrogenated trimellitic anhydride/Cardura™ E10	1/4/8
OH ≠ theoretical	153

EXAMPLE 10

This example illustrates the preparation of another hydroxy-functional oligomer which would be suitable for use in the claimed composition. The procedure of Example 9 was repeated using 160 g of

- butylacetate, 136 g of monopentaerythritol and 462 g of hexahydrophthalic anhydride. Further, 483 g of Cardura™ E5 followed by 48 g of butylacetate and 1.07 g dibutyltin dilaurate were dissolved in 8.93 g of butylacetate, and refluxed until the AN was lower than 3. The mixture was diluted further with 61 g of butylacetate. The results were as follows:

<u>Parameter</u>	<u>Value</u>
Solids	81.7%
Viscosity	Z 1- 1/2
AN	0.4
M _n	980
M _w	1360
Molar ratio:	
Monopentaerythritol/hexahydrophthalic anhydride/Cardura™ E5	1/3/3
OH ≠ theoretical	208

EXAMPLE 11

- This example illustrates the preparation of another hydroxy-functional oligomer which would be suitable for use in the claimed composition. The procedure of Example 9 repeated using 248 g butylacetate, 444 g of phthalic anhydride, 134 g of trimethylolpropane and further using 750 g of Cardura™ E10 and 1.33 g of dibutyl tin dilaurate in 8.57 g of butylacetate. Finally, the oligomer was diluted using 311 g of butylacetate (refluxing until the AN was below 10). The results were as follows:

<u>Parameter</u>	<u>Value</u>
Solids	72.3
Viscosity	F + 1/3
AN	7.3
M _n	1020
M _w	1350

Molar ratio:

Trimethylolpropane/phthalic anhydride/
Cardura™ E10

1/3/3

OH ≠ theoretical

127

EXAMPLE 12

This example illustrates the preparation of another hydroxy-functional oligomer which would be suitable for use in the claimed composition. This example illustrates, for reference, a linear oligomer with an non-theoretical OH (OH Value) below 120. The procedure of Example 9 was repeated using 160 g of butylacetate, 104 g of neopentylglycol, 672 g of methylhexahydrophthalic anhydride, 1000 g of Cardura™ E10, and 1.78 g dibutyl tin dilaurate in 8.22 g of butylacetate. The reaction mixture was refluxed until the AN was below 3, and then the mixture was diluted with 274 g of butylacetate. The results were as follows:

<u>Parameter</u>	<u>Value</u>
Solids	80.1%
Viscosity	U + 1/3
AN	2.8
M _n	1200
M _w	1760
Molar ratio:	
Neopentylglycol/methylhexahydrophthalic anhydride/Cardura™ E10	
OH ≠ theoretical	63

15

EXAMPLE 13

This example illustrates the preparation of another hydroxy-functional oligomer which would be suitable for use in the claimed composition. The procedure of Example 9 was repeated using 160 g of butylacetate, 168 g of methylhexahydrophthalic anhydride, 296 g of phthalic anhydride, and 136 g monopentaerythritol. Further were added 750 g of Cardura™ E10 with 1.35 g dibutyl tin dilaurate in

8.65 g of butylacetate. The mixture was refluxed until the AN was below 3 and further thinned with 167.5 g of butylacetate. The results were as follows:

<u>Parameter</u>	<u>Value</u>
Solids	81.9%
Viscosity	Y
AN	1.3
M _n	1160
M _w	1640
Molar ratio:	
Monopentaerythritol/methylhexahydrophthalic anhydride/phthalic anhydride/Cardura™ E10	1/1/2/3
OH ≠ theoretical	166

EXAMPLE 14

- 5 This example illustrates the preparation of another hydroxy-functional oligomer which would be suitable for use in the claimed composition, but which was less preferred. An oligomer was prepared via conventional polyesterification at 230°C using 474 g
- 10 of isononanoic acid, 276 g of glycerine, 136 g of monopentaerythritol, 168 g of methylhexahydrophthalic anhydride and 296 g of phthalic anhydride. The structure can be compared on a molar basis with the structure of oligomer Example 13 using isononanoic
- 15 acid as a reference for the versatic acid as found chemically in the structure of Cardura™ E10. The mixture was diluted with 315.5 g of butylacetate after reaching an AN below 3. The results were as follows:

<u>Parameter</u>	<u>Value</u>
Solids	81.2
Viscosity	Z2 - 1/3
AN	0.9
M _n	1580
M _w	4970

Molar ratio:

Monopentaerythritol/methylhexahydrophthalic
Anhydride/phthalic anhydride/isononanoic
acid/glycerine

1/1/2/3/3

OH ≠ theoretical

166

The results show a less favorable solids/
viscosity relation due to a broad M_w distribution when
using a standard polyesterification reaction.

EXAMPLE 15

- 5 This example illustrates the preparation of
another hydroxy-functional oligomer which would be
suitable for use in the claimed composition. In
particular, this example illustrates, for reference,
an oligomer with more than 50% ϵ -caprolactone. Then,
10 66.34 g of ϵ -caprolactone were heated with 33.52 g of
1,4-cyclohexanedimethanol dissolved in 0.133 g of
xylene at 160°C for 4 hours. The results were as
follows:

<u>Parameter</u>	<u>Value</u>
Solids	99.7%
Viscosity	U + 1/2
AN	0.8
M_n	630
M_w	810
% free ϵ -caprolactone	0.15
Molar ratio:	
1,4-cyclohexanedimethanol/ ϵ -caprolactone	1/2.5
OH ≠ theoretical	162
Weight % ϵ -caprolactone in composition	± 66%

EXAMPLE 16

- 15 This example illustrates the preparation of
another hydroxy-functional oligomer which would be
suitable for use in the claimed composition. The
procedure of Example 9 was repeated using 140 g of
butylacetate, 136 g of monopentaerythritol, 672 g of
20 methylhexahydrophthalic anhydride, 600 g Cardura™ E4
and 0.3 g of dibutyl tin dilaurate dissolved in 3.7 g
of butylacetate. The mixture was refluxed until the

AN was in the range of 5-10. Subsequently, 108 g of butylacetate were added. The results were as follows:

<u>Parameter</u>	<u>Value</u>
Solids	77.3
Viscosity	X + 1/3
AN	6.9
M _n	1100
M _w	1900
Molar ratio:	
Monopentaerythritol/methylhexahydrophthalic Anhydride/Cardura™ E4	1/4/4
OH ≠ theoretical	159

EXAMPLE 17

This example illustrates the preparation of a
5 copolymer derived from comonomers comprising a
branched cycloaliphatic (meth)acrylic monomer. In a
reactor equipped with stirrer, condensor, thermometer
and feed vessel were added 18 parts of butylacetate
which was heated to reflux. A blend of 37.8 parts
10 isobornylmethacrylate, 19.6 parts 2-hydroxyethylmeth-
acrylate, 12.6 parts 2-ethylhexylmethacrylate, 5.5
parts t-butylperoxy-2-ethylhexanoate and 18.2 parts
butylacetate were fed to the reactor over 6 hours.
Afterwards, 1 part of butylacetate was used as rinse
15 and added to the reactor. The mixture was refluxed
for a further 20 minutes. Then, 0.5 parts t-butyl-
peroxy-2-ethylhexanoate was dissolved in 1.5 parts
butylacetate and added over 30 minutes followed by 1
part butylacetate as rinse. The mixture was refluxed
20 for another 30 minutes and 1 part of butylacetate was
added. The test results were as follows:

<u>Parameter</u>	<u>Value</u>
Solids	60.6
Viscosity	T + 1/3
AN	1.9
M _n	2700
M _w	5300
Composition (wt): Isobornylmethacrylate/2-hydroxyethylmeth- acrylate/2-ethylhexylmethacrylate	54/28/18
Calculated T _g	35°C
OH ≠ theoretical	121

COMPARATIVE EXAMPLE 18

The procedure of Example 17 was followed except that isobornylmethacrylate was replaced with i-butylmethacrylate. The test results were as follows:

<u>Parameter</u>	<u>Value</u>
Solids	59.8
Viscosity	T + 1/2
AN	18
M _n	2800
M _w	6900
Composition (wt): Iso-butylmethacrylate/2-hydroxyethylmeth- acrylate/2-ethylhexylmethacrylate	54/28/18
Calculated T _g	35°C
OH ≠ theoretical	121

5

COMPARATIVE EXAMPLE 19

The procedure of Example 17 was followed except that isobornylmethacrylate was replaced with t-butylmethacrylate. The results were as follows:

<u>Parameter</u>	<u>Value</u>
Solids	58.9
Viscosity	U - 1/4
AN	4.7

M_n	2600
M_w	5900
Composition (wt): Tertiary-butylmethacrylate/2-hydroxyethyl- methacrylate/2-ethylhexylmethacrylate	54/28/18
Calculated T_g	66°C
OH \neq theoretical	121

COMPARATIVE EXAMPLE 20

The procedure of Example 17 was followed except that isobornylmethacrylate was replaced with methylmethacrylate. The test results were as follows:

<u>Parameter</u>	<u>Value</u>
Solids	61
Viscosity	Z 5
AN	1.9
M_n	3300
M_w	7400
Composition (wt): Methylmethacrylate/2-hydroxyethylmeth- acrylate/2-ethylhexylmethacrylate	54/28/18
Calculated T_g	64°C
OH \neq theoretical	121

5

EXAMPLE 21

The procedure of Example 17 was followed except that isobornylmethacrylate was replaced with t-butylstyrene. The test results were as follows:

<u>Parameter</u>	<u>Value</u>
Solids	61.8
Viscosity	V
AN	0.6
M_n	2500
M_w	6300
Composition (wt): Tertiary-butylstyrene/2-hydroxyethylmeth- acrylate/2-ethylhexylmethacrylate	54/28/18
Calculated T_g	75°C
OH \neq theoretical	121

COMPARATIVE EXAMPLE 22

The procedure of Example 17 was followed except that isobornylmethacrylate was replaced with styrene.

<u>Parameter</u>	<u>Value</u>
Solids	61.1
Viscosity	X + 1/5
AN	1.9
M _n	3400
M _w	8000
Composition (wt): Styrene/2-hydroxyethylmethacrylate/ 2-ethylhexylmethacrylate	54/28/18
Calculated T _g	62°C
OH ≠ theoretical	121

EXAMPLE 23

- 5 The procedure of Example 17 was repeated except that 18 parts of amylacetate were loaded in the reactor. A mixture of 21 parts styrene, 21 parts isobornylmethacrylate, 15.4 parts 2-hydroxyethyl methacrylate, 1.8 parts acrylic acid, 9.8 parts
- 10 Cardura™ E10, 3.5 parts t-butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoate and 3.5 parts amylacetate were fed to the reactor over 5 hours. A one part amount of amylacetate was used to rinse, and the reactor mixture held for 20 minutes at reflux. Further added were 0.3
- 15 parts t-butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoate in 1.7 parts amylacetate over 30 minutes, followed by a 1 part amylacetate rinse. The mixture was then refluxed for another 60 minutes. The batch was finally thinned with 17.6 parts butylacetate. The results were as
- 20 follows:

<u>Parameter</u>	<u>Value</u>
Solids	62.2
Viscosity	V + 1/3
AN	6.7
M _n	2500
M _w	5400
Composition (wt): Isobornylmethacrylate/styrene/ 2-hydroxyethylmethacrylate/acrylic acid/Cardura™ E10	30/30/22/4/14
Calculated T _g	62°C
OH ≠ theoretical	126

The reaction product of acrylic acid and Cardura E5 (the Shell trade name for the monoepoxy ester of pivalic acid) was obtained during the synthesis and has a T_g for calculation of -25°C.

5

EXAMPLE 24

The procedure of Example 23 was repeated with styrene replaced by t-butylstyrene and isobornylmethacrylate replaced by isobutylmethacrylate.

<u>Parameter</u>	<u>Value</u>
Solids	60.7
Viscosity	H - 1/4
AN	5.8
M _n	1900
M _w	4200
Composition (wt): t-butylstyrene/i-butylmethacrylate/ 2-hydroxyethylmethacrylate/acrylic acid/Cardura™ E10	30/30/22/4/14
Calculated T _g	50°C
OH ≠ theoretical	126

EXAMPLE 25

10 The procedure of Example 17 was repeated with 37.8 parts isobornylmethacrylate replaced by 24.50 parts of styrene and 19 parts of isobornylmethacrylate. The results were as follows:

<u>Parameter</u>	<u>Value</u>
Solids	62.4
Viscosity	Y
AN	2.6
M _n	3200
M _w	6700
Composition (wt): Isobornylmethacrylate/styrene/ 2-hydroxyethylmethacrylate/2-ethyl- hexylmethacrylate	19/35/28/18
Calculated T _g	64°C
OH ≠ theoretical	121

EXAMPLE 26

The procedure of Example 17 was repeated with 39.9 parts isobornylmethacrylate, 17.5 parts 2-hydroxyethylmethacrylate, 3.78 parts acrylic acid, 5 8.82 parts Cardura™ E5, 4.7 parts t-butylperoxy-2-ethylhexanoate and 2.3 parts of butylacetate in the first feed. At the end, the batch was thinned with 16.7 parts of butylacetate. The results were as follows:

<u>Parameter</u>	<u>Value</u>
Solids	59%
Viscosity	X
AN	8.9
M _n	2900
M _w	7000
Composition (wt): Isobornylmethacrylate/2-hydroxyethyl- methacrylate/acrylic acid/Cardura™ E5	57/25/5.4/12.6
Calculated T _g	71°C
OH ≠ theoretical	150

10 The reaction product of acrylic acid and Cardura™ E5 was obtained during the synthesis and has a T_g for calculation of +3°C.

EXAMPLE 27

15 The procedure of Example 17 was repeated using 12 parts Solvesso™ 100 solvent in the reactor. Styrene

in the amount of 16.2 parts, 162 parts of isobornylmethacrylate, 16.8 parts of 2-hydroxyethylmethacrylate, 10.8 parts of 2-ethylhexylmethacrylate, 0.8 parts of DBTP and 6.2 parts Solvesso™ 100 solvent were fed to the refluxing solvent over 5 hours. An additional one part of Solvesso™ 100 solvent was added as a rinse. The reaction mixture was held for 1 hour and further thinned down with 20 parts of butylacetate. The results were as follows:

<u>Parameter</u>	<u>Value</u>
Solids	61.1%
Viscosity	g + 1/3
AN	2.1
M _n	1500
M _w	3400
Composition (wt): Isobornylmethacrylate/2-hydroxyethylmethacrylate/2-ethylhexylmethacrylate	27/28/18
Calculated T _g	65°C
OH ≠ theoretical	120

10

EXAMPLE 28

The procedure of Example 17 was repeated, however, replacing isobornylmethacrylate with t-butylcyclohexylmethacrylate. The results were as follows:

<u>Parameter</u>	<u>Value</u>
Solids	61.8
Viscosity	X
AN	2.4
M _n	3400
M _w	8300
Composition (wt): Tertiary-butylcyclohexylmethacrylate/2-hydroxyethylmethacrylate/2-ethylhexylmethacrylate	54/28/18
Calculated T _g	66°C
OH ≠ theoretical	120

EXAMPLE 29

A red solid color paint is formulated by blending the following constituents:

Component

- 5 Methacrylate copolymer (from Example 17) in the amount of 24.37 parts.
Polyester oligomer (from Example 17) in the amount of 3.71 parts.
Red dispersion, in the amount of 20.57 parts
- 10 comprising: 6.48% of pigment CINQUASIA RED RT-333-D (Ciba-Geigy), 30.08% of a hydroxy-functional acrylic copolymer with aminofunctional groups having a weight average molecular weight of 15000-20000, and 33%
- 15 organic solvent.
Orange dispersion, in the amount of 17.58 parts comprising: 48.5% of pigment Sicomin Rot L-3235-S (BASF), 18.5% of a hydroxy-functional copolymer with aminofunctional groups having a
- 20 weight average molecular weight of 15000-20000, and 33% organic solvent.
Additives in the amount of 0.83 parts comprising: mar and slip silicones, UV-protection additives, accelerator catalyst.
- 25 Organic solvents in the amount of 13.85 parts comprising solvents common to the art.
Isocyanate resin in the amount of 19.09 parts comprising: polyisocyanate cyclotrimer, DES N 3390 from Bayer.
- 30 The VOC of the resulting paint is 480 g/L at spray viscosity (22 sec DIN 4 cup). The physical drying properties are tested in two different ways. For dust free time, the paint is spray applied on top of a standard primer at a dry film thickness of 2.5-
- 35 3 mils. At appropriate time intervals, the surface is touched slightly by cotton fibers. The paint is considered dust free if no cotton fibers are retained anymore at the paint surface. For tack free time, the paint is spray applied on top of a standard primer at

a dry film thickness of 2.5-3 mils. At appropriate time intervals, a paper is put on the surface of the paint. On top of the paper, a standard weight of 50 g is place. After 10 seconds, the weight is removed and
5 the panel is turned upside down. If the paper falls within 10 seconds, the paint is considered tack-free. The results were as follows:

VOC	480 g/L
Dust-free time	42 minutes
Tack-free time	145 minutes

COMPARATIVE EXAMPLE 30

The procedure of Example 29 was followed, except
10 that the methacrylate copolymer (Example 17) was replaced with methacrylate copolymer (Comparative Example 18). The results were as follows:

VOC	504 g/L
Dust-free time	51 minutes
Tack-free time	240 minutes

COMPARATIVE EXAMPLE 31

The procedure of Example 29 was followed, except
15 that the methacrylate copolymer (Example 17) was replaced with methacrylate copolymer (Comparative Example 19). The results were as follows:

VOC	504 g/L
Dust-free time	48 minutes
Tack-free time	240 minutes

COMPARATIVE EXAMPLE 32

The procedure of Example 29 was followed, except
20 that the methacrylate copolymer (Example 17) was replaced with methacrylate copolymer (Comparative Example 20). When formulated in a red topcoat, a totally unacceptable solids/viscosity balance was reached. At spray viscosity (22 sec DIN 4 cup), the
25 VOC is 526 g/L.

COMPARATIVE EXAMPLE 33

The procedure of Example 29 was followed, except that the methacrylate copolymer (Example 17) was replaced with methacrylate copolymer (Example 21).

5 The results were as follows:

VOC	480 g/L
Dust-free time	43 minutes
Tack-free time	150 minutes

EXAMPLES 34-38

A number of clear coats were formulated with increasing amount of oligomer by blending the following constituents:

10 Component:

Methacrylate copolymer (from Example 23)
Polyester oligomer (from Example 1)
Additives: mar and slip silicones, UV-protection additives, accelerator catalysts.

15 Organic solvents: common to the art.

Isocyanate resin: polyisocyanate cyclootrimer, DES N 3390 from Bayer.

The results were as follows:

<u>Component</u>	<u>Parts by Weight</u>				
	<u>Ex. 34</u>	<u>Ex. 35</u>	<u>Ex. 36</u>	<u>Ex. 37</u>	<u>Ex. 38</u>
Methacrylate copolymer	53.00	44.28	33.94	23.84	12.26
Polyester oligomer	-	8.60	17.53	27.71	38.03
Additives	1.96	2.07	2.11	2.22	2.28
Organic solvents	28.41	27.10	26.56	24.69	24.30
Isocyanate resin	16.63	18.06	19.86	21.54	23.13

Applied Test Methods

- 20 (1) Dust free time: as described with topcoat Example 29.
- (2) Tack-free time: as described with topcoat Example 29.
- (3) Tape print resistance: a piece of masking tape
- 25 is applied on the paint film using moderate

pressure and rolled over the masking tape with a 2 kg weight. The masking tape is removed after 5 minutes. After waiting 15 minutes, the film is checked for masking tape imprint.

5 The test results were as follows:

Clear Coat	Binder Composition	VOC g/L	Tapeprint after 5 hrs.	Dust-free time (min)	Tack-free time (min)
	Acrylic/Oligomer				
34	100/0	498	very poor	20	180
35	80/20	473	poor	24	210
36	60/40	452	fair-good	28	220
37	40/60	420	good	29	220
38	20/80	397	good-very good	31	240

Out of these results, the following conclusions can be drawn. The presence of the polyester oligomer is important for VOC-reasons. The increased oligomer resulted in better VOC-values. The oligomer had only
 10 a slight negative influence on physical drying, as expressed by dust-free times and tack-free times. The oligomer had a strong positive influence on crosslink density as expressed by tape print resistance results.

Those skilled in the art will no doubt be able to
 15 compose numerous variations on the themes disclosed, such as changing the amounts of ingredients insignificantly from those shown, adding innocuous or supplementary substances, or substituting equivalent components for those shown. Such variations are
 20 considered to be within the inventive concept, as defined in the following claims.

We claim:

1. A composition useful as a coating composition comprising 25 to 80 percent by weight of binder components and 75 to 20 percent by weight of an organic liquid carrier, wherein the binder comprises the following separate components:

(a) 5 to 50 percent, by weight of the binder, of one or more hydroxy-functional oligoesters having at least one hydroxy group on each of at least three separate branches of the oligoester, a polydispersity of less than 2.5, a hydroxy value of between 80 and 280, and a number average molecular weight (M_n) between 150 and 3000;

(b) 10 to 90 percent, by weight of the binder, of a hydroxy-functional acrylic or methacrylic copolymer with an M_n between 500 and 15000 having a hydroxy-functional comonomer content between 10 and 50 weight percent of the copolymer and at least 10 percent of comonomers selected from the group consisting of alkyl-substituted cycloaliphatic (meth)acrylic comonomer and/or alkyl-substituted aromatic vinyl comonomers, and combinations thereof, wherein the alkyl-substituted cycloaliphatic group on said comonomers has at least nine carbon atoms and the alkyl-substituted aromatic group on said comonomers has at least ten carbon atoms;

(c) 5 to 30 percent, by weight of the binder, of a crosslinking agent capable of reacting with both components (a) and (b) above in the presence of an effective amount of catalyst; and

(d) an effective amount of a curing catalyst.

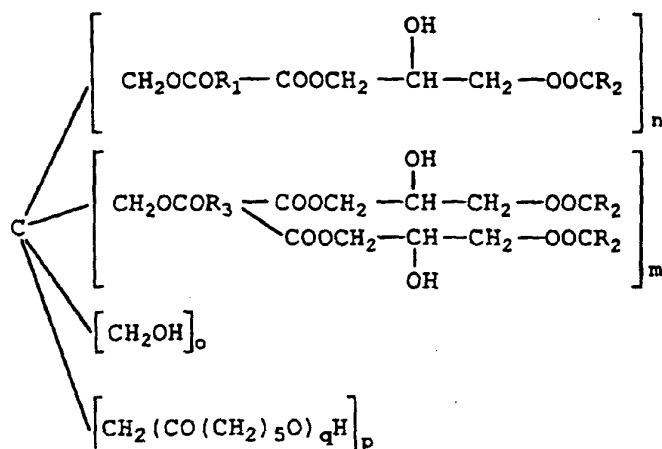
2. The composition of Claim 1, wherein the hydroxy-functional oligomer is an oligoester obtained by the reaction of a branched polycarboxylic acid and a monoepoxyester.

3. The composition of Claim 1, wherein the hydroxy-functional oligomer is the product of a ring-opening polycondensation reaction in which a

multifunctional polyol is reacted with an anhydride or acid anhydride and further with an epoxide.

4. The composition of Claim 1, wherein the hydroxy-functional oligoester has the following

5 formula:



wherein $n + m + o + p$ is equal to 4, o and p are each a maximum of 2, q is from 1 to 3, and R_1 and R_3 are independently an aliphatic, aromatic or cycloaliphatic linkage with up to 9 carbon atoms and R_2 is an aliphatic, aromatic or cycloaliphatic linkage with up to 18 carbon atoms.

5. The composition of Claim 1, wherein the alkyl-substituted cycloaliphatic (meth)acrylic comonomer and/or alkyl-substituted aromatic vinyl comonomers are selected from the group consisting of isobornyl, t-butyl cyclohexyl, or 3,5,5-trimethylcyclohexyl (meth)acrylate, t-butyl styrene and combinations thereof.

6. The composition of Claim 1, wherein the ratio of the hydroxy-functional oligoester to the copolymer is between 30:70 to 70:30.

7. The composition of Claim 1, wherein the hydroxy-functional oligoester has an OH value of 120 to 250 and a number average molecular weight of less than 2500.

8. The composition of Claim 1, wherein the hydroxy-functional copolymer has an OH value of 60 to 180, a calculated T_g of at least 40°C, and a number average molecular weight of less than 4000.

5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PC/US 96/00129

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G18/40 C09D175/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,5 286 782 (LAMB ET AL) 15 February 1994 see column 1, line 58 - column 6, line 14; claims 1-4; example 2 ---	1
A	EP,A,0 036 975 (BAYER) 7 October 1981 see page 2, line 25 - page 9, line 12; claims 1-3 ---	1
A	EP,A,0 171 847 (AKZO) 19 February 1986 see page 1, line 30 - page 6, line 29; claims 1-9; examples 1,2,8 ---	1
A	WO,A,94 28045 (BASF) 8 December 1994 see page 2, line 34 - page 13, line 27; claims ---	1-8
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 April 1996

Date of mailing of the international search report

29.05.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCI/US 96/00129

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US,A,4 322 508 (PENG ET AL) 30 March 1982 cited in the application see column 2, line 29 - column 7, line 18; claims</p> <p>-----</p>	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

page 2 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No
PCT/US 96/00129

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5286782	15-02-94	NONE	
EP-A-36975	07-10-81	DE-A- 3010719	24-09-81
		AU-B- 544967	27-06-85
		AU-B- 6829581	24-09-81
		CA-A- 1165645	17-04-84
		JP-A- 56145958	13-11-81
		JP-B- 60011988	29-03-85
		US-A- 4382114	03-05-83
EP-A-171847	19-02-86	AU-B- 573373	02-06-88
		AU-B- 4627485	20-02-86
		DE-A- 3563061	07-07-88
		JP-A- 61060763	28-03-86
		US-A- 4605719	12-08-86
WO-A-9428045	08-12-94	DE-A- 4317784	01-12-94
		CA-A- 2163886	08-12-94
		EP-A- 0700408	13-03-96
		ZA-A- 9402934	05-01-95
US-A-4322508	30-03-82	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)



EMULSION POLYMERIZATION OF STYRENE IN A CONTINUOUS TAYLOR VORTEX FLOW REACTOR

KUNIO KATAOKA, NAOTO OHMURA, MASATO KOUZU, YOSIHARU SIMAMURA
and MASAYOSHI OKUBO

Department of Chemical Science and Engineering, Kobe University, Rokkodai, Kobe 657, Japan

(First received 15 June 1994; accepted in revised form 2 December 1994)

Abstract—A continuous emulsion polymerization of styrene was tried in a Taylor vortex flow reactor which has characteristics of a plug flow reactor. The Taylor vortex flow reactor has the mixing characteristics appropriate for this reaction system. The steady-state conversion, the average molecular weight and the size distribution of latex particles can be controlled by the flow condition as well as by the reaction temperature.

1. INTRODUCTION

Emulsion polymerization is usually conducted in a batch stirred tank reactor, but it is difficult to make the properties of the product equal in each batch operation. On the other hand, continuous emulsion polymerization, usually performed in a continuous stirred tank reactor (CSTR) has a wide distribution of latex particle size and takes much time to attain the steady state owing to the wide residence time distribution. It is also an engineering problem common between the two operations that some sticky polymer substances stick fast to the blades of mixer and baffle plates.

In place of such stirred tank reactors, one of the present authors (Kataoka *et al.*, 1975) first took an interest in the mixing characteristics of cellular vortex flows in the annulus between two concentric cylinders with the inner one rotating (see Fig. 1). This flow system does not have any blade-type mixer in the vessel. It is well known that as the revolution speed of the inner cylinder is raised in this flow system, several stable vortex flow patterns appear in the wide transitional region between laminar Couette flow and turbulent vortex flow (Di Prima and Swinney, 1981; Kataoka, 1986): (1) laminar Taylor vortex flow, (2) singly periodic wavy vortex flow, (3) quasi-periodic wavy vortex flow, and (4) weakly turbulent wavy vortex flow.

If a relatively small rate of axial flow is added, trains of the cellular vortices march through in single file in the annulus. The Taylor number [$Ta = Ri\omega d/\nu(d/Ri)^{1/2}$] is used as the dimensionless parameter for rotating flow in place of the Reynolds number. At relatively low Taylor numbers above the critical Taylor number, the residence time distribution (RTD) becomes narrow due to effective radial mixing (Pudjiono *et al.*, 1992). The circumferential mixing in this flow system was investigated by Kataoka *et al.* (1975), Legrand and Coeuret (1986) and Guihard *et al.* (1989).

The cell boundaries (termed "inflow" boundaries) formed by inward secondary flow streamlines play a role of mass-transfer barrier, whereas the cell boundaries (termed "outflow" boundaries) formed by outward secondary flow streamlines do not cause any remarkable mass-transfer resistance. It can be considered that the secondary flow causes a near plug flow mixing characteristic desirable for chemical reactions; the "inside-mixing" within cellular vortices is locally highly effective in both radial and circumferential directions due to the toroidal fluid motion, but the "intermixing" over "inflow" cell boundaries is suppressed in the axial direction. Hence, a pair of vortices can be regarded as a well-mixed batch reactor traveling through the annulus with constant residence time, although some intermixing occurs over the cell boundaries (Kataoka *et al.*, 1981). Kataoka *et al.* (1981) and Ito *et al.* (1989) measured the intermixing over the inflow boundaries. According to their observations, the coefficient of mass exchange over "inflow" boundaries tends to increase with increasing Taylor number. Some investigators (Imamura *et al.*, 1991; Nishikawa, 1993) took an interest in this reactor for polymerization. Imamura *et al.* (1991) tried a seeded emulsion polymerization of polystyrene in the laminar Taylor vortex flow regime, and obtained relatively broad size distribution of latex particles. Nishikawa (1993) tried a partial polymerization of methyl methacrylate by means of this reactor. In order to apply for electro-organic synthesis with emulsions and liquid-liquid extraction, Legrand and Coeuret (1986) investigated the circumferential mixing in liquid-liquid two-phase flow as well as one-phase flow. Miyashita and Senna (1993) observed development of Taylor vortices in the well-defined concentrated suspension comprising monodispersed microspheres and water-alcohol mixture. However, they did not discuss whether a well-controlled property of the product was attained and what flow regime should be utilized. At the present stage, this flow

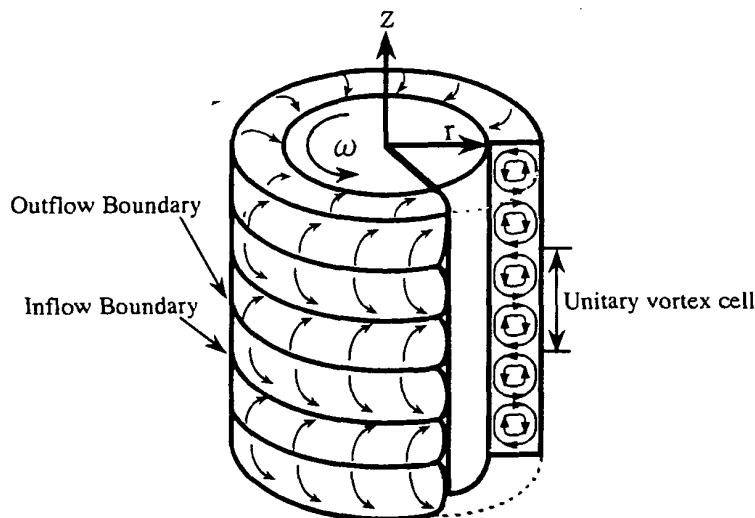


Fig. 1. Flow configuration of Taylor system of vortices.

system has not yet been utilized successfully for emulsion polymerization.

The mechanism for the formation of latex particles and for the capture of free radicals by the latex particles also still remains unclear in spite of many extensive investigations on emulsion polymerization. Three possible nucleation loci still remain to be discussed: (1) monomer-swollen micelles; (2) aqueous phase via homogeneous nucleation; and (3) emulsified monomer droplets. However, it can be considered that the nucleation of particles in monomer droplets does not play a main role in the conventional emulsion polymerization owing to the fact that the number of micelles is much larger than that of monomer droplets. Recently, the homogeneous nucleation, first postulated by Priest (1952) and Jacobi (1952), was supported theoretically by Maxwell *et al.* (1991).

The purpose of this work is to try a continuous emulsion polymerization of styrene in this Taylor vortex flow reactor. The polymerization reaction in the present work can be conjectured to proceed primarily due to the nucleation of oligomeric radicals produced by the reaction between water-soluble initiators and monomer dissolved in the aqueous phase. Our interest is in (1) what vortex flow condition is appropriate for continuous emulsion polymerization, (2) how high conversions can be attained at steady state, (3) how the average size and the size distribution of the polymer latex particles is attained to be characteristic of the vortex flow mixing at steady state.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

Figure 2 shows a schematic picture of experimental apparatus. The continuous Taylor vortex flow reactor consists of an inner circular cylinder of stainless steel and an outer circular cylinder of Pyrex glass. A constant-temperature water jacket is installed inside the

inner cylinder. The outside diameter of the inner cylinder is 50 mm and the inside of the outer cylinder is 70 mm. The length and volume of the annular space are 300 mm and 550 cm³, respectively. Styrene monomer is pre-emulsified at 25°C in another stirred tank of 3 dm³ with a paddle-type mixer rotating at 750 rpm for 2 h. The composition of the emulsion is: styrene monomer = 45 kg/m³; sodium dodecyl sulfate (SDS) = 8.0 kg/m³; and deionized water = the rest. The critical micelle concentration (CMC) of SDS is approximately 1.56 kg/m³. The experiment was performed for two mean residence times: 40 and 80 min. In the case of 40 min, the pre-emulsified styrene monomer is fed at a rate of 12.75 cm³/min to the top of the reactor by a peristaltic pump. The revolution of the inner cylinder is set at a specified Taylor number by a cycloconverter. Aqueous solution of potassium persulfate (KPS, concentration = 1.6 kg/m³) and aqueous solution of sodium thiosulfate (concentration = 1.0 kg/m³) as the water-soluble redox initiator are supplied separately at a volumetric flow rate of 0.5 cm³/min by two syringe-type microfeeders into the top of the reactor.

The Taylor number, Ta , the reaction temperature, T , and the mean residence time, θ , are varied as the control parameter for each run. The experimental conditions are listed in Table 1. All the solutions to be fed are deoxygenized in advance by nitrogen. The effluent solution was sampled every 10 min in case of $\theta = 40$ min (every 20 min in case of $\theta = 80$ min). The polymerization in each sample solution was stopped by hydroquinone. The molecular weight of the polymer latex particles sampled at the end of each operation was determined to measure the viscosity of benzene solution of polystyrene. The conversion was measured by measuring the mass of latex particles coagulated by an aqueous solution of AlCl₃

Fig. 2. Schematic picture of experimental apparatus.

Table 1.

θ (min)
40
80
40

(25 kg/m³). The particles suspended by a replica film microscope. A droplet of latex particles was instantly by dip with a knife edge the inside structure coated firstly with carbon film by vacuum evaporation at 3.0×10^{-5} Pa to coating was done. The replica film was examined by a microscope (SE

3.1

3.1. Transition

It has been a common method using a replica film microscope to measure the critical Taylor number Ta_c for the critical Taylor number $Ta_c/R_o = 0.714$

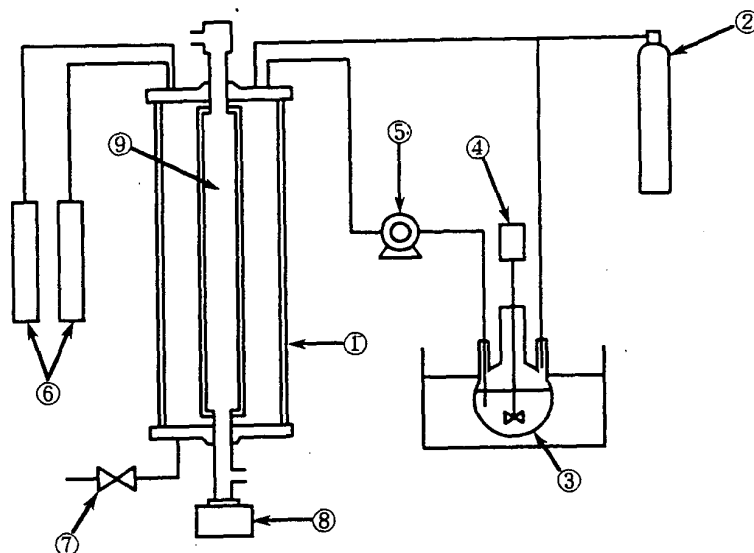


Fig. 2. Schematic picture of experimental apparatus: (1) Taylor vortex flow reactor, (2) nitrogen gas cylinder, (3) stirred tank of pre-emulsified styrene monomer, (4) stirrer, (5) peristaltic pump, (6) syringe pump, (7) valve, (8) motor and (9) inner cylinder with water jacket.

Table 1. The experimental conditions

θ (min)	Ta	T (°C)
40	642-1030	25
80	455-2900	25
40	1030	25-70

Table 2. Critical Taylor numbers for flow transition (approximate values obtained by a flow-visualization experiment)

Flow transition	Critical Taylor number
LCF-LTVF	51
LTVF-WVF	500
WVF-QPWVF	900
QPWVF-WTWVF	1500

(25 kg/m³). The size and existing state of latex particles suspended in the aqueous phase were observed by a replica film method using an electron microscope. A droplet of the sample solutions of polymer latex particles was fixed on a copper holder, quenched instantly by dipping it into liquid nitrogen, and cut with a knife edge in a vacuum evaporator to observe the inside structure of the droplet. The cut surface was coated firstly with platinum film and secondly with carbon film by vapor-deposition method in the vacuum evaporator kept at 114 K and approximately 3.0×10^{-5} Pa to obtain the replica film. The carbon coating was done to reinforce the platinum film. The replica film was observed with a scanning electron microscope (SEM, Hitachi S-800).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Transition Taylor number

It has been confirmed by a flow-visualization method using fine aluminum platelets that torus-shaped cellular vortices whose size is approximately equal to the annular gap ($d = 10$ mm) appear beyond the critical Taylor number. The precise value of the critical Taylor number for this radius ratio $R_4/R_0 = 0.714$ given by the linearized theory [e.g.

Di Prima and Swinney (1981)] is approximately $Ta_c = 51.3$. The approximate values of the transition Taylor number determined by the flow-visualization experiment are listed in Table 2. The laminar Taylor vortex flow (LTVF) has no time dependence, so that intermixing over cell boundaries is suppressed, whereas the inside mixing within cellular vortices is weak. The singly periodic wavy vortex flow (WVF) has azimuthally traveling wavy motions, which increase the intermixing slightly. The quasi-periodic wavy vortex flow (QPWVF) has amplitude-modulated wavy motions, which increase not only the intermixing but also the inside mixing considerably. The weakly turbulent wavy vortex flow (WTWVF) has chaotic turbulence everywhere, so that the resistance of diffusion to chemical reactions within cells becomes negligibly small. A question may arise as to what vortex flow regime will be appropriate for the emulsion polymerization under consideration.

3.2. Effect of mean residence time

Figure 3 shows start-up variation of conversion measured at constant reaction temperature $T = 25^\circ\text{C}$

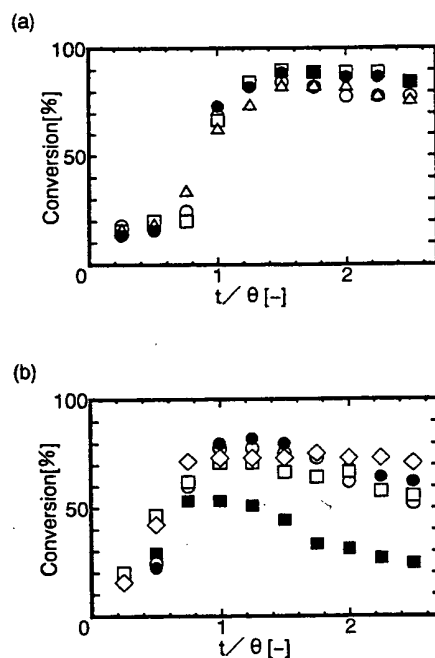


Fig. 3. Start-up variation of conversion measured at $T = 25^\circ\text{C}$. (a) mean residence time $\theta = 40$ min: (\circ) $Ta = 642$; (\square) 787 ; (\triangle) 950 ; (\bullet) 1030 . (b) $\theta = 80$ min: (\blacksquare) $Ta = 455$; (\circ) 642 ; (\square) 787 ; (\bullet) 1030 ; (\diamond) 2900 .

with two mean residence times. Operation time was measured from the start of initiator feeding. Generally speaking, the conversion tends to increase from a very low value at $t/\theta < 1$ to a maximum around $t/\theta = 1$ and then to decrease approaching a steady-state value owing to the intermixing characteristics. It can be seen from the figure that the smaller mean residence time $\theta = 40$ min causes higher steady-state conversion at higher Taylor numbers. This implies that the smaller mean residence time reduces the effect of intermixing. The lower-Taylor-number operations tend to attain relatively low steady-state conversion. It can be conjectured from the literature (Kataoka *et al.*, 1986) that these flow conditions, which are in LTVF or WVF, should have a near plug-flow characteristic from the viewpoint of intermixing, but that the steady-state conversion becomes low owing to the weak inside mixing. It can be considered that as the mean residence time is made small, the mixing characteristics approach the ideal plug-flow condition. That is the case because the reaction rate is considerably large owing to the water-soluble redox initiator.

3.3. Effect of Taylor number

Figure 4 shows how the steady-state conversion varies with Taylor number at $T = 25^\circ\text{C}$. It has been found that the higher Taylor number flow regimes, i.e. QPWVF and WTWVF with the smaller mean residence time are appropriate for the emulsion polymerization. This suggests that inside mixing is required

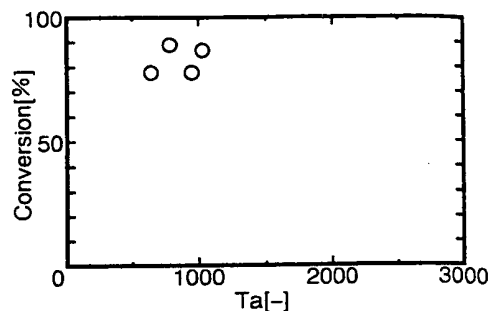


Fig. 4. Variation of the steady-state conversion with Taylor number: (\circ) $\theta = 40$ min; (\bullet) $\theta = 80$ min. (The relative error of measuring data was estimated to be 9.1% at the most.)

to some degree for the supply of styrene monomer from the emulsified monomer droplets into the aqueous phase and that the residence time had better be small so as to decrease the effect of intermixing.

Figure 5 shows average molecular weight of polystyrene measured at the steady-state operation. It can be seen from the figure that the average molecular weight increases remarkably in the region from WVF to QPWVF and then falls away to low values in the turbulent flow region WTWVF. This suggests that the supply of monomer from the monomer droplets into the micelles under polymerization is enhanced by inside mixing. When Ta exceeds approximately 1000, the average molecular weight is kept low owing to the increased intermixing effect, i.e., owing to the wide residence time distribution.

From these results, the mechanism can be interpreted qualitatively as follows. The solubilization of monomer occurs due to the hydrophobic tail region created by the SDS. The creation of the primary free radicals $\text{SO}_4^{\cdot-}$ occurs very fast from aqueous-phase decomposition of water-soluble initiators. However, the direct entry of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ into the micelles does not occur easily owing to electrostatic repulsion forces of the hydrophilic $-\text{SO}_3^-$ of SDS. According to the

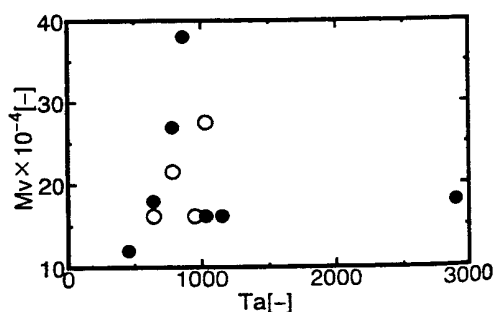


Fig. 5. Average molecular weight of polystyrene measured at the steady-state operation: (\circ) $\theta = 40$ min; (\bullet) $\theta = 80$ min. (The relative error of measuring data was estimated to be 36.3% at the most.)

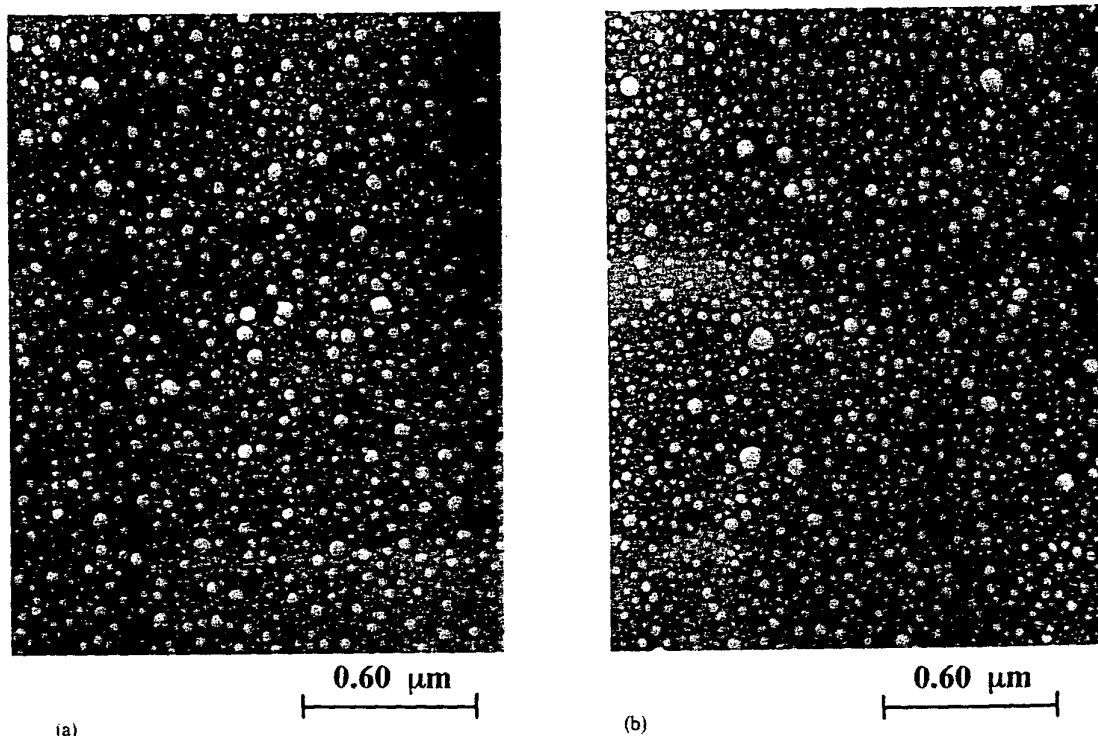


Fig. 9. Representative SEM micrographs of the latex particles of polystyrene: (a) $T_a = 1030$, $\theta = 40$ min; (b) $T_a = 867$, $\theta = 80$ min.

propagational model of Maxwell *et al.* (1991), the aqueous-phase nucleation due to the reaction of sulfate anion free radicals with the dissolved styrene monomer plays a main role in this emulsion polymerization. To produce oligomeric radicals to a particular degree of polymerization this aqueous-phase propagational reaction is controlled primarily by dissolution and diffusion of monomer from the monomer droplets. Since the aqueous phase has enough surfactant to avoid coagulation of latex particles, the number of micelles is so large that the entry of oligomeric radicals into the monomer-swollen SDS micelles or latex particles must be done very rapidly. The polymerization is enhanced successively within the monomer-swollen micelles. It can be conjectured that the overall reaction rate is controlled by the resistance of dissolution and diffusion from the emulsified monomer droplets, which has a close relation with the inside mixing and reaction temperature. If T_a is raised unnecessarily high, the increased intermixing makes the RTD wide, i.e. the average molecular weight low.

3.4. Effect of reaction temperature

Figure 6 shows the influence of reaction temperature examined at $T_a = 1030$ and $\theta = 40$ min. It is clear that the steady-state conversion can be raised with the reaction temperature. This implies that the increased solubility and dissolution rate of monomer accelerate the propagation reaction in the aqueous phase.

Figure 7 shows average molecular weight depending on the reaction temperature. As the reaction temperature is raised, the average molecular weight decreases. This is due to the fact that the nucleation rate is accelerated owing to the enhanced supply of monomer from the monomer droplets. The frequency of collisional entry into reacting latex particles is increased, so that the growing polymer chain within latex particles is terminated due to the entry of a second oligomeric radical before the degree of polymerization becomes high.

3.5. Comparison with other operations

Figure 8 shows a comparison of this continuous operation with other operations. The batch emulsion

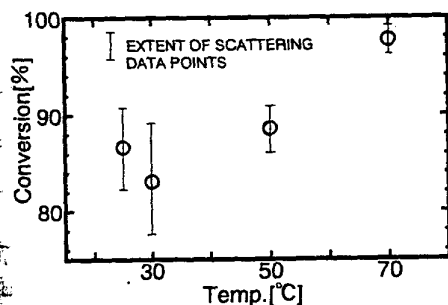


Fig. 6. The influence of reaction temperature examined at $T_a = 1030$ and $\theta = 40$ min.

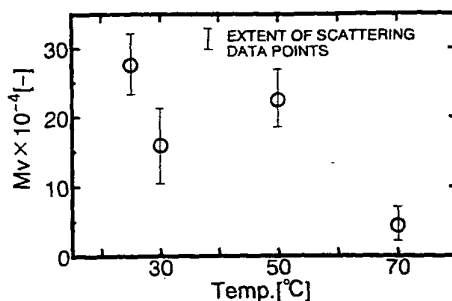


Fig. 7. Average molecular weight depending on the reaction temperature at $T_a = 1030$ and $\theta = 40$ min.

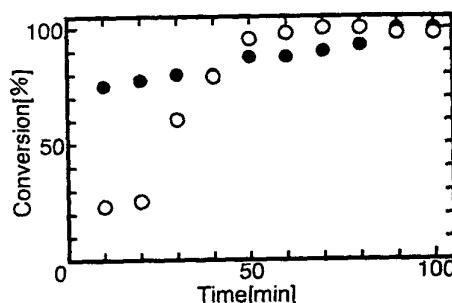


Fig. 8. Comparison of this continuous operation with other operations at $T = 70^\circ\text{C}$: (○) Taylor vortex flow reactor at $T_a = 1030$ and $\theta = 40$ min; (●) batch reactor.

polymerization experiment was performed at 750 rpm with the same recipe in a stirred tank reactor having the same volume. The steady-state conversion of this continuous emulsion polymerization obtained with $\theta = 40$ min should be compared with the conversion of batch emulsion polymerization measured at $t = 40$ min. The continuous polymerization causes the same conversion as the batch operation. From these results, this Taylor vortex flow reactor can be considered useable for continuous emulsion polymerization.

3.6. Size distribution of latex particles

Figure 9 shows representative SEM micrographs of the latex particles of polystyrene. These photographs show how the latex particles exist in the aqueous phase. It has been found that the uniformly sized particles are dispersed without coagulation in the aqueous phase. The standard deviations of the particle size distribution are 15.2 and 13.7 nm in the case of Figs 9(a) and (b), respectively. These values are quite small compared with that of the batch reactor (the standard deviation is 26.4 nm in the case of the batch reactor). This indicates that a narrow particle size distribution can be attained at high steady-state conversion even at higher Taylor numbers. The average size of latex particles (ca. 40–50 nm) is of the same



order as that (ca. 20–30 nm) evaluated by TEM micrographs of Guo *et al.* (1992) O/W microemulsion polymerization without coagulation, although nucleation in microemulsion droplets is similar to micellar nucleation. The surfactant concentration was much higher than the critical micelle concentration (CMC). Since the surface area of the remaining micelles is still sufficiently larger than that of the polymer particles, the continuous nucleation of polymer particles occurs throughout the course of polymerization. The batch stirred tank reactor causes wide size distribution owing to the coagulation of primary particles, whereas the Taylor vortex flow reactor can avoid it.

4. CONCLUSION

1. The Taylor vortex flow reactor has the mixing characteristics appropriate for continuous emulsion polymerization of styrene.

2. The steady-state conversion can be controlled by the flow condition as well as by the reaction temperature. The smaller mean residence time operation in the higher-Taylor-number flow regimes, i.e. QPWVF and WTWVF gives very high steady-state conversion. An effective inside mixing at higher Taylor numbers accelerates the aqueous-phase propagation reaction. The smaller mean residence time can suppress the effect of intermixing to make RTD narrow.

3. The average molecular weight can be controlled by the reaction temperature.

4. A narrow size distribution of latex particles can be attained by increasing the inside mixing and reducing the intermixing. The optimal mixing condition can be realized by this flow system without coagulation of latex particles.

Acknowledgements—The authors wish to thank Kansai Chemical Engineering Company for manufacturing the experimental apparatus, and Messrs. T. Yoshimura and Y. Azeta for experimental support. Dr N. Hirokawa is also thanked for SEM microphotographs.

NOTATION

d	annular gap, m
R_i, R_o	radii of the inner and outer cylinders, m
t	time, s
T	temperature, K

Ta	Taylor number
Ta_c	critical Taylor number

Greek letters

θ	mean residence time, s
ν	kinematic viscosity, m^2/s
ω	angular velocity of the inner cylinder

REFERENCES

- Di Prima, R. C. and Swinney, H. L., 1981, Instabilities and transition in flow between concentric rotating cylinders, in *Hydrodynamic Instabilities and the Transition to Turbulence* (Edited by H. L. Swinney and J. P. Gollub), pp. 139–180. Springer, Berlin.
- Guihard, L., Coeuret, F., Legrand, L., Fahidy, T. Z. and Gu, Z. H., 1989, Circumferential mixing in the Taylor–Couette reactor. *J. Chem. Engng Symp. Ser.* **112**, 105.
- Guo, J. S., Sudol, E. D., Vanderhoff, J. W. and El-Aasser, M. S., 1992, Particle nucleation and monomer partitioning in styrene O/W microemulsion polymerization. *J. Polym. Sci Part A: Polym. Chem.* **30**, 691.
- Imamura, T., Saito, K., Ishikura, S. and Nomura, N., 1991, A new approach to continuous emulsion polymerization. *Preprints of International Symposium on Polymeric Microspheres*, S-33, pp. 151–154. Fukui, Japan.
- Ito, R., Hirata, Y. and Ikuta, A., 1989, Characteristics of intermixing between Taylor vortices. *Kagaku Kogaku Ronbunshu* **15**, 1166 (in Japanese).
- Jacobi, B., 1952, Zur kolloidchemie der emulsionspolymerisation. *Angew. Chem.* **64**, 539.
- Kataoka, K., 1986, Taylor vortices and instabilities in circular Couette flows, in *Encyclopedia of Fluid Mechanics* (Edited by N.P. Cheremisinoff) Vol. 1, pp. 236–274. Gulf Publications, Houston.
- Kataoka, K., Doi, H., Komai, T. and Futagawa, M., 1975, Ideal plug flow properties of Taylor vortex flow. *J. Chem. Engng Japan* **8**, 472.
- Kataoka, K. and Takigawa, T., 1981, Intermixing over cell boundary between Taylor vortices. *A.I.Ch.E. J.* **27**, 504.
- Legrand, J. and Coeuret, F., 1986, Circumferential mixing in one-phase and two-phase Taylor vortex flows. *Chem. Engng Sci.* **41**, 47.
- Maxwell, I. A., Morrison, B. R., Napper, D. H. and Gilbert, R. G., 1991, Entry of free radicals into latex particles in emulsion polymerization. *Macromolecules* **24**, 1629.
- Miyashita, T. and Senna, M., 1993, Development of Taylor vortices in a concentrated suspension comprising monodispersed microspheres. *J. Colloid Interface Sci.* **155**, 290.
- Nishikawa, S., 1993, Partial polymerization in vertical concentric rotating cylinders. *Kagaku Kogaku Ronbunshu* **19**, 7 (in Japanese).
- Priest, W. J., 1952, Particle growth in the aqueous polymerization of vinyl acetate. *J. phys. Chem.* **56**, 1077.
- Pudjiono, P. I., Tavaré, N. S., Garside, J. and Nigam, K. D. P., 1992, Residence time distribution from a continuous Couette flow device. *Chem. Engng J.*, **48**, 101.

PI
PRC
PRI

Abstract—
and exha
electrical
tion profil
lower tha
differing i
temperatu
assumed.
when the
a non-adi

Crittenden *et al.*
mental investiga
particles were fi
pressurised empl
exhaust a packe
obtained were c
a mathematical
mass conservati
sure drop equat
time was require
from, the colum
to introduce tir
the forms of whic
sure drop was a
the constants of
Solution of such
agreed with expe
except at the be
noted. Adoption
a pressure swin
Guan and Ye (19
simulation of th
herent resistance
and entrance pij
which were extra
a single empty
urisation profile

*Present address
Chemical Engine
510641, People's R
*Author to who
© Crown copyright

applications include appliance finishes, exterior cookware coatings, and colored maintenance and architectural paints.

Curing. Curing cycles are primarily determined by the silicone content of the resin [2.139]. A typical cure schedule for a 100% silicone resin is 30 min at 260°C. For 50–80% silicones, satisfactory cures are obtained in 15 min at 220°C. For silicone-modified organic coatings, complete cure can be achieved using ambient or low-bake (< 180°C) cure conditions.

Silicone Paint Additives. (See also Section 5.3.). Because of their very high surface activity, modified silicone fluids and resins are widely used in paint formulations to achieve special desirable effects [2.144], [2.145]. The only silicone additive likely to cause surface finish defects is an overdose of polydimethylsiloxane. New siloxane organic copolymers are compatible with organics and overcome problems with fish eyes (oval surface defects), cratering, and recoatability. They perform at very low concentrations (generally 0.01–0.5%) and are used to improve flowout, mar and scuff resistance, adhesion, leveling, and gloss. They can also control foaming [2.146], aid pigment dispersion, and impart special textured effects (e.g., hammer finishes). Silicone additives can be used in most paints including solvent-based, waterborne, high-solids, and powder coatings.

2.12. Urea, Benzoguanamine, and Melamine Resins for Coatings

Alkylated urea-, benzoguanamine- and melamine-formaldehyde resins represent a versatile group of cross-linking agents for hydroxy-, amide-, and carboxy-functional polymers. They are used in both waterborne and solventborne coatings, including high-solids industrial coating systems. These amino resins are almost always employed in combination with other flexibilizing functional polymers (backbone polymers) to form highly cross-linked networks.

The major application for amino resins is in baking systems; there is a small market for acid-catalyzed wood coatings that are cured at room temperature. Excellent properties can be obtained in both the formulated coating and the cured film. Advantages include excellent exterior durability, adhesion to metal, gloss and color retention, relatively low cost, and excellent stability. Amino resins have found widespread use in automotive primers and topcoats, appliance coatings, metal decorating, and most general industrial applications. They are usually modified by etherification with alkyl ether groups; in the paint industry the term alkylated (methylated, butylated, etc.) is commonly used for these modified resins.

The first amino resins used in coatings were partially butylated, polymeric urea-formaldehyde (UF) resins introduced in the late 1920s. Melamine-formaldehyde (MF) resins followed in 1935. In 1960 a range of fully alkylated, predominantly

methyated, MF resins were introduced. These products are more monomeric in nature and supplied as 100 % solids; hexakis(methoxymethyl)melamine (HMMM) is a typical example. Fully alkylated MF resins have gained a major market share in the United States accompanied by increasing penetration in Europe and Japan. Replacing a conventional partially alkylated amino resin with a fully methyated resin increases the solids content of a paint by 3–8 %. Reasons for their success include higher application solids, improved hardness–flexibility relationship, better exterior durability, improved reaction with functional groups on the backbone polymer, stability in waterborne coatings, reduced emission of formaldehyde, and high reactivity under controlled conditions. The incorporation of cross-linking agents of this type provides the formulator with the capability to utilize low molecular mass backbone polymers.

Properties. Alkylated amino resins can be classified into two general classes: (1) polymeric, partially alkylated resins which have a lower solids content and (2) the more monomeric, fully and partially alkylated products which have a higher solids content.

Typical *polymeric, partially alkylated amino resins* are butylated or isobutylated condensates with an average degree of polymerization between 3 and 8 and a combined formaldehyde content of 1.4–1.8 per amino group [2.147]–[2.149]. The hydroxymethyl (methylol) groups are partially alkylated (degree of alkylation 40–80 %).

The final resin has a solids content of ca. 50–65 %, and a combination of functional sites of different reactivity [2.148]. The solvents most commonly used are aromatic hydrocarbons and alcohols.

The higher reactivity of partially alkylated amino resins was long attributed to the presence of free hydroxymethyl groups. Under weakly acidic cure conditions, these hydroxymethyl groups demethylolate to form alkoxymethyl groups adjacent to secondary amide groups which respond more favorably to general acid catalysis [2.149]–[2.152].

Since 1970 *fully alkylated monomeric melamine resins* based on hexakis(methoxymethyl)melamine (HMMM) and higher-solids methyated melamine resins have replaced conventional partially butylated amino resins in many applications. They have also made significant inroads into the UF and the benzoguanamine market. Although these resins are designated monomeric, they are of oligomeric nature, with a degree of polymerization between 1.4 and 3.0. The amount of combined formaldehyde is about 1.7–1.9 per amino group. The degree of alkylation for fully alkylated products is 90–95 % of all available hydroxymethyl groups.

Fully alkylated amino resins require strong acid catalysis for fast and/or low-temperature cross-linking. Their catalysis mechanism is different from that of partially alkylated resins which respond to weak acid catalysts or general acid catalysis. A fully alkylated melamine resin catalyzed by a strong acid catalyst is a faster curing (cross-linking) agent than a partially butylated amino resin.

The ether linkage formed during the crosslinking reaction of amino formaldehyde resins with hydroxy functional polymers is sensitive to acid hydrolysis. [2.197] Exposure to acid rain is sufficient to damage high solids acrylic/melamine coatings. The use of either active CH [2.198] or NH functional polymers [2.199] creates linkages

more stable to acid hydrolysis and permits the formulation of automotive clearcoats with improved acid resistance.

The catalysts which are predominately used are *p*-toluenesulfonic acid, dodecylbenzenesulfonic acid, dinonylnaphthalenedisulfonic acid, and their amine salts [2.152]. Compared to partially alkylated amino resins, fully alkylated resins have a lower tendency to undergo self-condensation and produce films which are hard and still more flexible.

Production. Although the patent literature cites many other amino and amide compounds, only urea, melamine, benzoguanamine, acrylamide, and glycoluril have found a market position as starting materials for the production of amino resins. Formaldehyde is the only aldehyde used on a commercial scale. Methanol, butanol, and isobutanol are mainly employed as alkylating alcohols.

The manufacturing process for partially alkylated amino formaldehyde resins consist of two consecutive reactions. The first reaction is the methylation (hydroxymethylation) of an amino compound such as urea, melamine, or benzoguanamine with formaldehyde and can be carried out under basic or acidic conditions. Hydroxymethylation under acidic conditions leads to simultaneous alkylation and polymerization of the amino resin. The second reaction, alkylation (or etherification), is carried out under acidic conditions.

Conventional low-solids butylated and isobutylated amino resins are normally prepared in this fashion [2.153]. The reaction water formed during the hydroxymethylation or alkylation step can be removed by azeotropic distillation. The acids used for catalysis may be organic (e.g., formic, oxalic, or phthalic acid) or weak inorganic acids (e.g., phosphoric acid). The end point of the alkylation reaction can be controlled by compatibility testing of the resin with low-polarity solvents. The hydroxymethylation catalyst remains in the resin either in free form or as the salt and may influence the reactivity of the resin.

Monomeric partially and fully alkylated amino resins are prepared in two separate reaction steps. Hydroxymethylation is carried out under basic conditions to minimize self-condensation of the amino resin. The pH is then lowered by addition of a mineral acid and alkylation with methanol is carried out. To obtain monomeric amino resins, an excess of formaldehyde has to be used to assure a high level of hydroxymethylation and a low level of residual amide groups that would otherwise lead to polymer formation during the alkylation step. Since water removal by azeotropic distillation is not possible with methanol, a large excess of alcohol is required to achieve complete alkylation. After completion of alkylation the resin solution is neutralized; water, alcohol, and residual formaldehyde are removed by vacuum distillation. The salt formed during neutralization is removed by filtration [2.154].

The fully alkylated amino resin is characterized by its degree of alkylation and polymerization, and its residual hydroxymethyl and amino content, all of which can significantly affect physical and chemical properties.

Environmental Protection. The potential release of formaldehyde during application and cure is a serious problem in the handling of amino resins. Depending on the structure and the conditions of manufacture a resin can contain 0.25–3% free

formaldehyde. The formaldehyde liberated from an amino resin may originate from three sources: unreacted formaldehyde, formaldehyde bound to the resin in the form of hydroxymethyl groups, or as a result of hydrolysis of the alkoxymethyl groups during cure and subsequent dehydroxymethylation [2.149].

Fully alkylated MF resins may contain $< 0.25\%$ free formaldehyde. Partially alkylated resins usually have a higher content ($\leq 3\%$). The free formaldehyde content of an amino resin is largely responsible for the formaldehyde released during the application process. This is only a small fraction of the total formaldehyde released. Hydrolysis of the amino resin and subsequent dehydroxymethylation during curing account for $> 80\%$ of the total formaldehyde release (see also p. 84).

Although resins with a high amino content have a higher content of free formaldehyde than fully alkylated resins, they release lower amounts of formaldehyde during cure. The lowest amount of formaldehyde during application and cure is released by alkylated glycoluril-formaldehyde resins [2.155].

Quality and Specifications. A typical specification for an amino resin contains information on solids, viscosity, color, density, and free formaldehyde content.

A combination of analytical techniques has to be used to fully characterize an amino resin: molar ratios of amino compound to aldehyde and alcohol, molecular mass, molecular mass distribution, and functional group content are important data.

Amino resins are offered at a solids content of 50–100%. For solutions a reliable nondestructive drying method is required before analysis [2.156]. Drying at $< 50^\circ\text{C}$ in a thin film or under vacuum gives reproducible results without loss of resin components or degradation of the resin. This is especially critical for highly reactive resins. Solids methods which dry the resin at $100\text{--}110^\circ\text{C}$ result in dehydroxymethylation of the resin and reduced solids content particularly when applied to polymeric butylated types.

Total amino resin content can be determined in the solid residue by the Kjeldahl nitrogen method or by CHN analysis. In melamine resins titration of melamine with perchloric acid is possible. The total level of free and combined formaldehyde can be determined by phosphoric acid decomposition and by distillation.

Free formaldehyde is readily determined by titration in ice water with sodium sulfite solution. Titration at higher temperature results in dehydroxymethylation. An indirect method for determining the structure of an amino resin consists of CHN analysis and $^1\text{H-NMR}$ to determine the CH_2 :alkoxy ratio [2.157]–[2.159]. The hydroxymethyl content of amino resins can also be determined by reaction with iodine under basic conditions or by $^{13}\text{C-NMR}$ [2.160], [2.161].

Storage and Transportation. Amino resins should be stored in stainless steel or in lined carbon steel containers. The lining should be resistant to degradation or swelling by alcohols. Unlined steel vessels can be used under certain circumstances. The unlined vessel should have a desiccator on the gas-inlet line to remove water vapor from the gas that is used to replace the resin as it is pumped out of the tank. Methylated amino resins are preferably stored in lined drums or in fiber pack containers.

Amino resins should be stored at $20\text{--}27^\circ\text{C}$. Lower temperatures can cause crystallization of hexakis(methoxymethyl)melamine and partially methylated melamine resins. Careful reheating is then required. Maximum storage temperature for fully

alkylated melamine resins is 50–65°C for 14–30 days. Amino resins with a lower degree of alkylation should not be stored at these temperatures. Fully alkylated amino resins are stable at 20–27°C for more than 24 months. Butylated and partially methylated amino resins should not be stored for more than 12–18 months.

Since many amino resins contain solvents, local safety codes regarding flammable liquids should be observed. For bulk storage an inert gas atmosphere above the resin should be used [2.162].

Uses. The use of amino resins in packaging is regulated by the FDA under 21 CFR 175.105, adhesives; 21 CFR 175.300, resinous polymeric coatings; 21 CFR 176.170, paper and paperboard in contact with aqueous, fatty, and dry food.

Alkylated melamine-, urea-, and benzoguanamine-formaldehyde resins are the principal cross-linking agents in many industrially applied baked coatings. They are combined with acrylic, alkyd, epoxy, and polyester resins. The amide, hydroxyl, or carboxyl groups of these backbone polymers are used as functional sites for reaction with the amino resin.

The choice of amino component depends on the end use. Butylated UF resins are principally used in low-temperature curing applications, such as wood and general industrial coatings. Small amounts of these resins are also employed in container coatings in combination with epoxy resins. With the development of high-solids coatings, urea resins have been replaced in many applications with HMMM-type resins.

The market for benzoguanamine resins is small, and is mainly limited to container and appliance coatings because of its superior anticorrosion properties.

The largest market for amino resins is in the automotive topcoat area. Most of the currently used heat-cured automotive primers, primer surfacers, basecoats, and clearcoats utilize melamine cross-linking agents. In the United States most of the amino resins used in high-solids automotive topcoats are monomeric, mixed ether, fully alkylated (methylated/butylated) MF resins. Outside the United States lower-solids coatings are predominantly used, which are cross-linked with conventional low-solids, partially butylated MF resins. The level of cross-linker is ca. 25% in low-solids coatings and 35–40% in high-solids coatings.

The cure temperature for most amino-resin-based automotive coatings is 120–150°C. In end-of-line repair applications the same coatings are cured with addition of acid catalyst at 80–90°C.

Amino resins are also employed in waterborne systems used in industrial coatings (e.g., automotive spray primers and basecoats, can and coil coatings). Stable coatings can be formulated with hexakis(methoxymethyl)melamine or partially methylated melamine resins.

Commercial products and suppliers of melamine resins are listed below:

United States

Cytec

Monsanto

Cymel/Beetle

Resimene

Europe

Vianova	Austria	Viamine
Krems	Austria	Sakopal
Vianova	FRG	Maprenal, Resamine
BASF	FRG	Luwipal, Plastopal
Hendricks & Sommer	FRG	Heso Amin
Akzo Nobel	Netherlands	Setamine
DSM	Netherlands	Uramex
Dyno Cytec	Norway	Dyanomin-Cymel, UFR
Ciba-Geigy	Switzerland	Cibamine
Reichhold	Switzerland	Super Beckamine, Beckamine
BIP	UK	Beetle
Monsanto	UK	Resimene

Japan

Mitsui Cytec	Cymel
Mitsui Toatsu Chemical	U-Van
Dainippon Ink & Chemicals	Super Beckamine, Beckamine
Hitachi	Melan
Sanwa Chemical	Nickalac
Sumitomo Chemical	Suminal

Korea

Monsanto-Kumbo	Resimene
----------------	----------

Economic Aspects. The growth of the amino resin market is closely related to the overall growth of industrial coatings. The development of new coating technologies (e.g., powder coatings and radiation curing) may depress the future expansion of this market. However, this is counteracted to some extent by increased use of melamine resins in high-solids coatings which is greatly influenced by the global trend to less polluting coatings with a lower volatile organic content.

The world market for amino resins used in coatings in 1990 was estimated to be 200 000–225 000 t [2.163]. The U.S. market is about 50 000 t, with the European market estimated to be of similar size. The Japanese market is approximately 33 000 t. A breakdown of the U.S. market for amino resins used in coating applications is as follows (10^3 t):

Automotive	13.5
General industrial	8.5
Wood	4.5
Paper, film, and foil	5.8
Appliances	1.8
Coil	4.8
Container	4.8
Other	4.0
Total	47.7

In the United States high-solids amino resins (predominantly methylated resins with a solids content of $> 80\%$) enjoy a major market position. Both in Europe and Japan methylated resins are used only in applications such as waterborne coil and metal decorating, where superior performance is required. Conventional low-solids butylated amino resins are still the most important products of the industry in these countries.

Toxicology and Occupational Health. Most of the toxicological and occupational problems in handling alkylated MF, UF, and BF resins are caused by formaldehyde release during application and cure [2.164]. Additionally, some release of formaldehyde can take place from cured objects.

The amount of formaldehyde released during the application process is related to the free formaldehyde content in the coating formulation. Loss of formaldehyde from hydroxymethyl groups during storage can raise the free formaldehyde content of a coating formulation.

The release of formaldehyde during the curing process is predominantly the result of dehydroxymethylation reactions. Some of the hydroxymethyl groups are formed during the curing process by hydrolysis of alkoxy groups from moisture in the air. For example, HMMM releases about 0.5–0.8 mol of formaldehyde during the cure process at normal humidity levels. High-imino melamine resins exhibit lower emissions of formaldehyde during cure. Formaldehyde release during cure can be almost eliminated with glycoluril–formaldehyde resin [2.155].

2.13. Phenolic Resins for Coatings [2.165]–[2.167]

Phenolic resins (i.e., condensation products of phenols and formaldehyde) are among the oldest synthetic binders, and their first use in paint technology dates back to the early 1920s. Their primary uses have constantly changed since then, and new classes of synthetic binders have become increasingly important.

Initially, phenolic resins attracted a great deal of interest because they appeared to be the first synthetic products that could be used as a substitute for natural resins (rosin, copal resins, shellac). Nowadays attention is mainly focused on performance and technical-economic competition between the widely differing groups of resins.

The main disadvantage of phenolic resins is their intrinsic yellow to brown color. As a result they cannot be used for colored and white paints. They can only be used for decorative coatings in a few cases (e.g., gold lacquers). Phenolic resins have favourable mechanical properties and a high chemical resistance. Paint systems that are optimally adjusted to the requirement profile can be developed by suitable formulations.

B. SINGH¹
P. S. FORGIONE¹
J. A. SEDLAK¹
L. ANDERSON¹

Carbamylmethylated Melamines Novel Crosslinkers for the Coatings Industry

ABSTRACT

This publication discloses a series of new crosslinking resins designated CARBAMYLMETHYLATED MELAMINES for potential utility in coatings and related applications. The chemistry disclosed here has been broadly utilized to synthesize resins with widely varying hydrophilic/hydrophobic characteristics to develop products for solvent-based, coil and powder coatings applications. These resins are catalyzed by conventional urethane catalysts and are fully compatible with acrylic and polyester coating systems. The combination of melamine and urethane networks provides excellent salt-spray and detergent resistant properties vs conventional amino resins. Cure studies by Dynamic Mechanical Spectroscopy indicate that carbamylmethylated melamine resins cure in the temperature range of commercial caprolactam-blocked isocyanates. Comparative test results and cure mechanisms are presented.

INTRODUCTION

Melamine-based crosslinking agents and isocyanates are widely used in the coatings industry for curing hydroxyl, carboxyl, amide, and amino functional polymers. CYMEL[®] melamine resins available from American Cyanamid Company can be formulated in solvent-based and waterborne one package systems. They are available in a wide array of alkyl substitution patterns and are conveniently cured by heat in the presence of acid catalysts. The resulting finishes are hard and light-stable but have less than desirable resistance properties in some applications. Due to their relatively low cost and overall satisfactory performance for most applications, they have become the workhorse of the coatings industry. The higher priced benzoguanamines provide good detergent resistance and are extensively used in the appliance coatings industry but have limited long range light stability. The still higher priced isocyanate crosslinkers, particularly those derived from aliphatic diisocyanates, provide outstanding performance. They lead to highly crosslinked networks providing exceptional solvent, chemical, abrasion

¹American Cyanamid Co., Stamford, CT 06904-0060, USA.

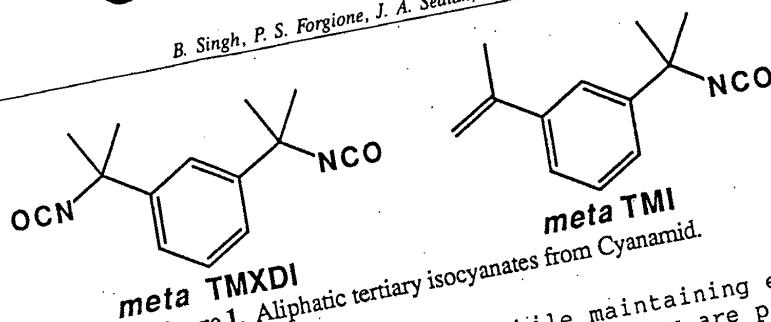


Figure 1. Aliphatic tertiary isocyanates from Cyanamid.

resistance and satisfactory hardness while maintaining excellent flexibility. Since they are highly reactive, they are primarily used in two-component coatings systems. Several blocked versions are also available. These are generally used in one-component water borne cathodic electrodeposition coatings where unprotected isocyanates cannot be used due to their high reactivity with water. An exception may be Cyanamid's recently commercialized light stable TMXDI® and TMI® aliphatic isocyanates (Figure 1) and their derivatives, which can be formulated to have some stability in aqueous media.^{1,2}

Blocked isocyanates are also used in powder coatings applications.³ Storage stable powder formulations are obtained which are stable up to 100-110°C but cure at higher temperatures to produce good quality finishes.

In this publication, we introduce a series of new crosslinkers designated Carbamylmethylated Melamines. We coined the term Carbamylmethylation to refer to the process of introducing reactive carbamylmethyl (CH_2NHCOOR) groups into organic molecules such as melamine. We theorized that introduction of carbamylmethyl groups into the melamine nucleus would result in novel hybrid resins with performance of urethanes at substantially reduced cost (Figure 2).

DISCUSSION

Carbamylmethylated melamines are readily prepared by reacting alkoxymethylated melamines and/or their oligomers with alkyl carbamates under mildly acidic conditions, often without a solvent (Figure 3).

At lower molar ratios of carbamates, the carbamate group is statistically distributed around the melamine nucleus, providing a mixture of partially and fully substituted resins. At stoichiometric ratios, complete substitution^{4,5} occurs to provide penta and hexa carbamylmethylated melamines.

The multifunctionality of the melamine system further allows introduction of more than one type of carbamic ester into the same melamine nucleus. This has allowed wide variations in the hydrophilic/hydrophobic balance over and above that commonly achieved with conventional melamine resins. Also, the physical characteristics (mp, viscosity, etc.) can be substantially altered.

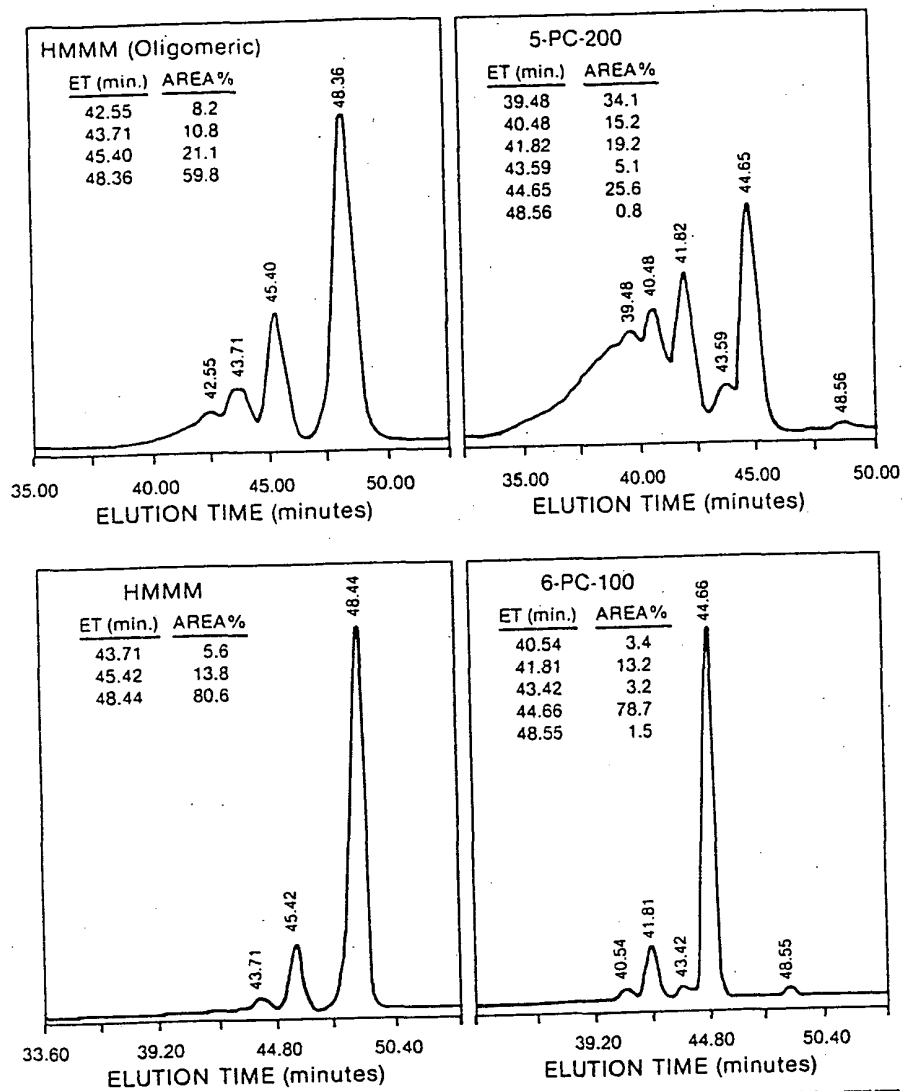


Figure 5. High pressure size exclusion chromatograms obtained in THF.

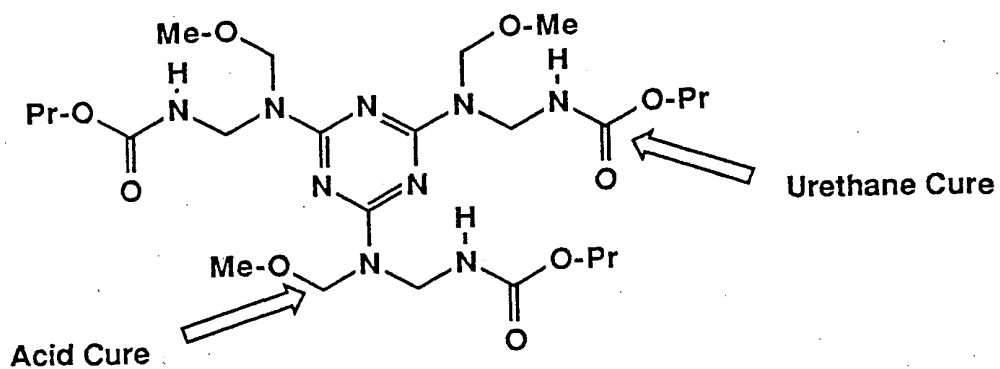


Figure 6. 3-PC-100 dual cure resin.

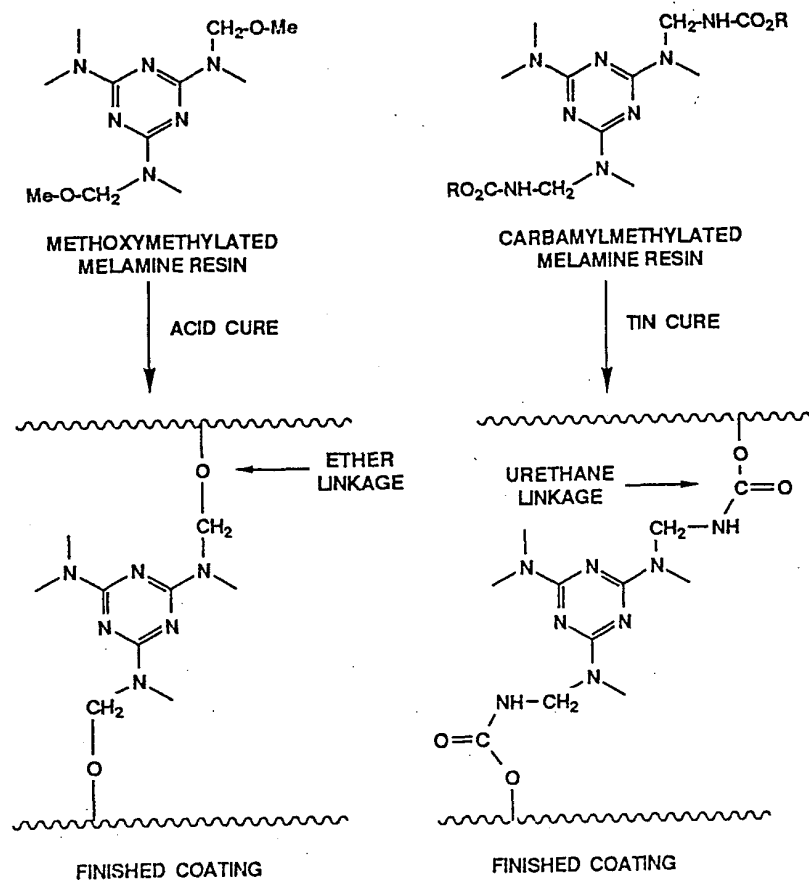


Figure 2. Chemical rationale.

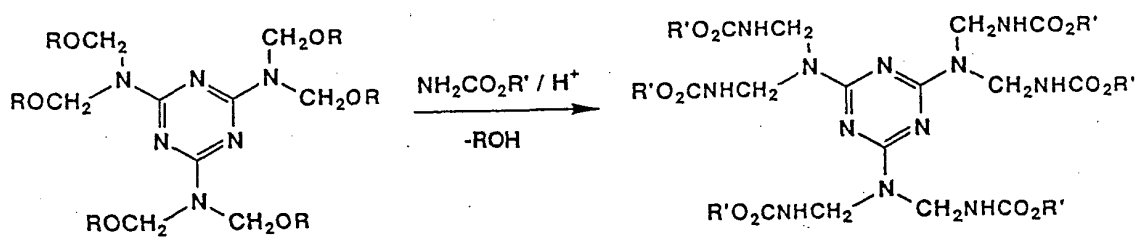


Figure 3. Synthesis of carbamylmethylated melamines.

TABLE I CARBAMYL METHYLATED MELAMINE RESINS

A. HEXAMETHOXY METHYLATED MELAMINE DERIVATIVES

Reactant	Moles Carbamate/ Mole Melamine Resin	Physical Form
$H_2NCOOCH_3$	1	Viscous Liquid
$H_2NCOOCH_3$	3	Viscous Liquid
$H_2NCOOCH_3$	6	Mp 179-188°C
$H_2NCOOCH_3$	2+4	Mp 85-95°C
$H_2NCOOCH_3 + H_2NCOOCH_2CH_2CH_3$	3.5	Viscous Liquid
$H_2NCOOCH_2CH_2CH_3$	6	Mp 75-80°C
$H_2NCOOCH_2CH_2CH_3$	6	Mp 100-130°C
$H_2NCOOCH(CH_3)_2$	6	Viscous Liquid
$H_2NCOOCH_2CH_2OCH_3$	2	Viscous Liquid
$H_2NCOO-n-C_8H_{17}$	3	Viscous Liquid
$H_2NCOO-n-C_8H_{17}$	1	Viscous Liquid
$H_2NCOOCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$	1	Paste
$H_2NCOO-n-C_{18}H_{37}$	6	Glassy Solid
$H_2NCOOCH_2CH_2OH$		
$H_2NCOOCH(CH_3)CH_2OH / H_2NCOOCH(CH_3)CH_2CHO$	4 } 2 }	Near-solid
$H_2NCOO-n-C_8H_{17}$		

B. HEXAMETHOXY METHYLATED MELAMINE (Oligomeric)

Reactant	Moles Carbamate/ Mole Melamine Resin	Physical Form
$H_2NCOOCH_3$	4.5	Mp 95-135°C
$H_2NCOOCH_3$	3 }	Mp 90-100°C
$H_2NCOOCH_3$	2 }	
$H_2NCOOCH_2CH_2CH_2CH_3$	2	Viscous Liquid
$H_2NCOOCH_2CH_2CH_3$	3.5	Mp 62-67°C
$H_2NCOOCH_2CH_2CH_3$	5	Mp 70-90°C
$H_2NCOOCH_2CH_2CH_3$	5	Mp 87-93°C
$H_2NCOOCH(CH_3)_2$	4	Mp 75-85°C
$H_2NCOOCH_2CH_2CH_2CH_3$		

C. n-BUTOXY/METHOXY METHYLATED MELAMINE

Reactant	Moles Carbamate/ Mole Melamine Resin	Physical Form
$H_2NCOOCH_3$	3.5	Mp 68-76°C
$H_2NCOOCH_2CH_2CH_3$	3.5	Viscous Liquid

TABLE II CARBAMYL METHYLATED MELAMINES - NOMENCLATURE SERIES

Hexamethoxymethylated melamine modified resins	100
Hexamethoxymethylated melamine (oligomeric) modified resins	200
Hexa-n-butoxy/methoxymethylated melamine modified resins	500

to design product(s) for a specific application. A few illustrative examples are included in Table I.

NOMENCLATURE

The systematic names of these resins are somewhat lengthy and cumbersome. For convenience we have chosen to designate these materials by simpler abbreviations. Hexa-n-propyl carbamylmethylated melamine derived from hexamethoxymethylated melamine and n-propyl carbamate is designated 6-PC-100. Numeral 6 refers to hexa substitution, PC stands for propyl carbamate and 100 denotes the resin series. 3.5-MC-500 likewise, refers to three and one half substituted methyl carbamate modified n-butoxy/methoxymethylated melamine (500 designates the series). Table II below further exemplifies the nomenclature and the series designation.

KEY CANDIDATES

Of the wide variety of resins synthesized in this program, those derived from methyl, n-propyl and isopropyl carbamates offer the greatest commercial potential. Methyl and isopropyl carbamate based resins are solids, and those melting above the 100°C range may be well suited for powder coatings applications. n-Propyl carbamate derivatives are glassy in nature but are soluble in common coatings solvents such as xylene, MIBK, butanol, etc. at

Table III CARBAMYL METHYLATED MELAMINES

PHYSICAL PROPERTIES

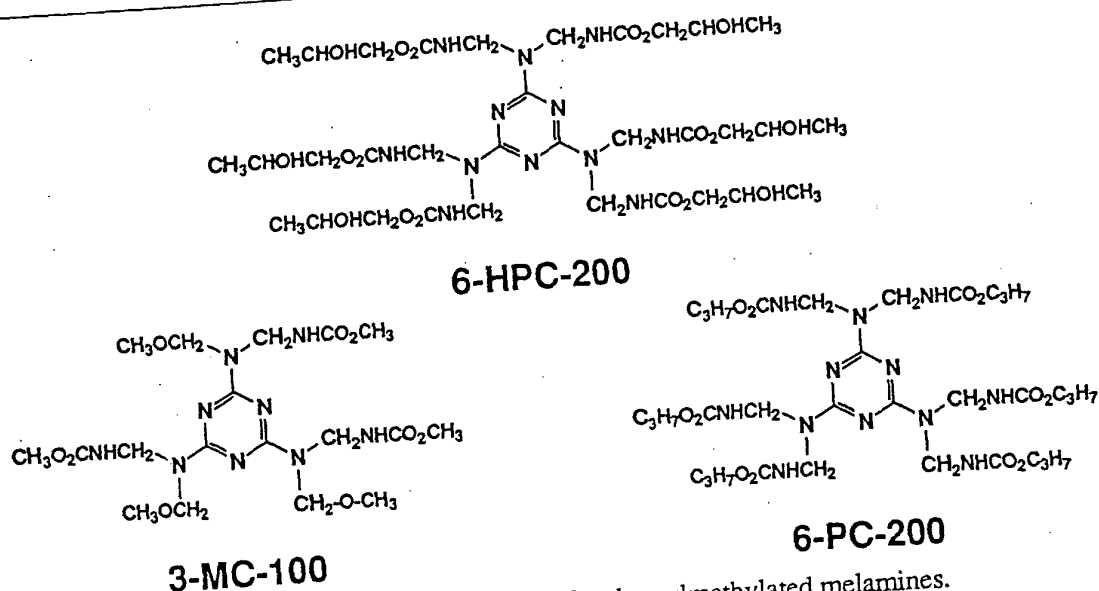
Resin	Solubility				65% Solids	
	CH ₃ OH	n-BuOH	MIBK	H ₂ O	MIBK	n-BuOH
6-PC-100	S	S	S	I	S*	S*
5-PC-200	S	S	S	I	S	S
3-PC-100	S	S	S	I		S
3-MC-100	S	S	S	I		S
4-PC/2-MC-100	S	S	S	I		
6-IPC-100	-	-	S1	I		
6-HPC-100	S1	-	-	S		

S =Soluble

S1=Slightly soluble

S*=Becomes cloudy and precipitates on standing after several days

I =Insoluble



3-MC-100

6-PC-200

Figure 4. Monomeric structures of carbamylmethylated melamines.

60-65% solids (see Table III). They are expected to find utility in coil coatings particularly for appliance applications. They are also likely to find utility in other applications where alcohol-blocked isocyanates are currently used. Hydroxyethyl and hydroxypropyl carbamate based resins such as 6-HEC-200 and 6-HPC-200 are water soluble and are expected to find utility in waterborne systems. Listed below (Figure 4) are the structures (monomeric forms only) of some of the key candidates.

The resins, like their precursors, are mixtures of monomeric and oligomeric materials. The exact composition varies to some extent depending on the reaction conditions employed, but to a large measure is predetermined by the monomer/oligomer content of the precursor resins. Comparison of the size exclusion chromatography profiles of HMMM and HMMM(oligomeric) and PC products derived from them illustrate this point more clearly (Figure 5). Also, while the product molecular weight increases as expected, the oligomeric distribution changes only slightly.

CURE MECHANISM/CATALYSIS

Unlike conventional amino resins which are acid catalyzed, carbamylmethylated melamines, especially those which are fully substituted, are essentially unaffected by acid and/or latent acid catalysts. As would be expected, they behave as blocked isocyanates, responding well to conventional tin based urethane catalysts such as TK-1 (tetrabutyl diacetoxystannoxane, TBDAS, from Takeda), UL-28 (dimethyltin dilaurate, from Witco Corporation) and T-12 (dibutyltin dilaurate, from M&T Chemicals). The partially substituted resins, such as 3-PC-100 (Figure 6), cure by both acid and tin catalysts; however, the tin catalyzed

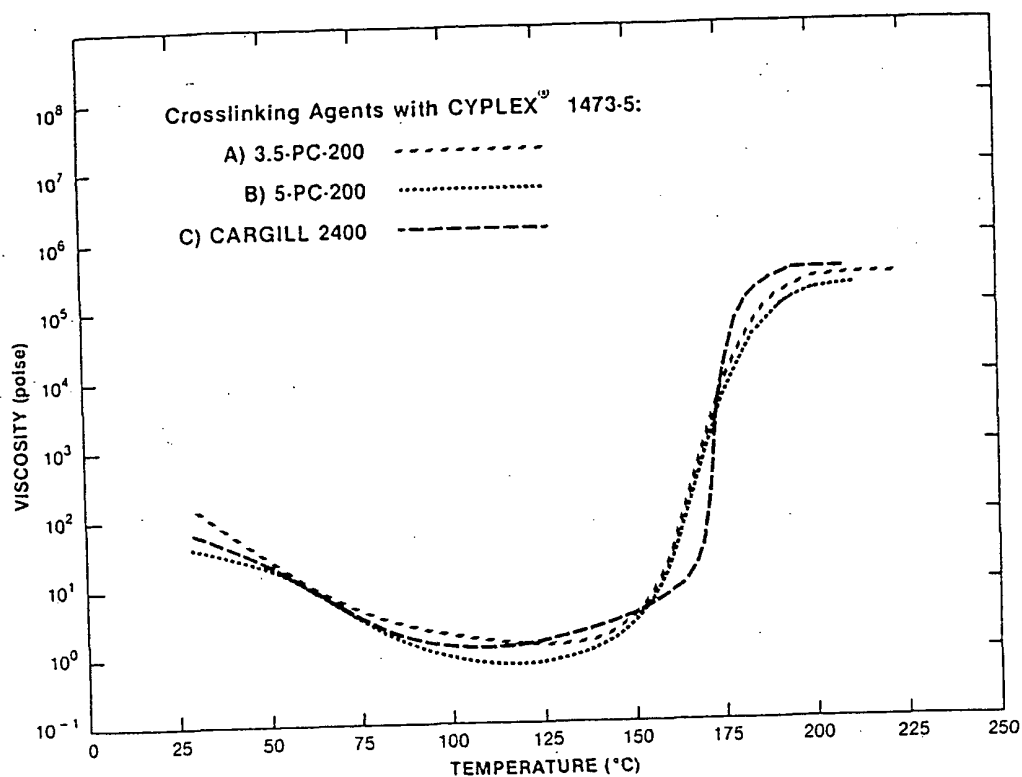


Figure 7. DMA cure profile, 3°C/minute.

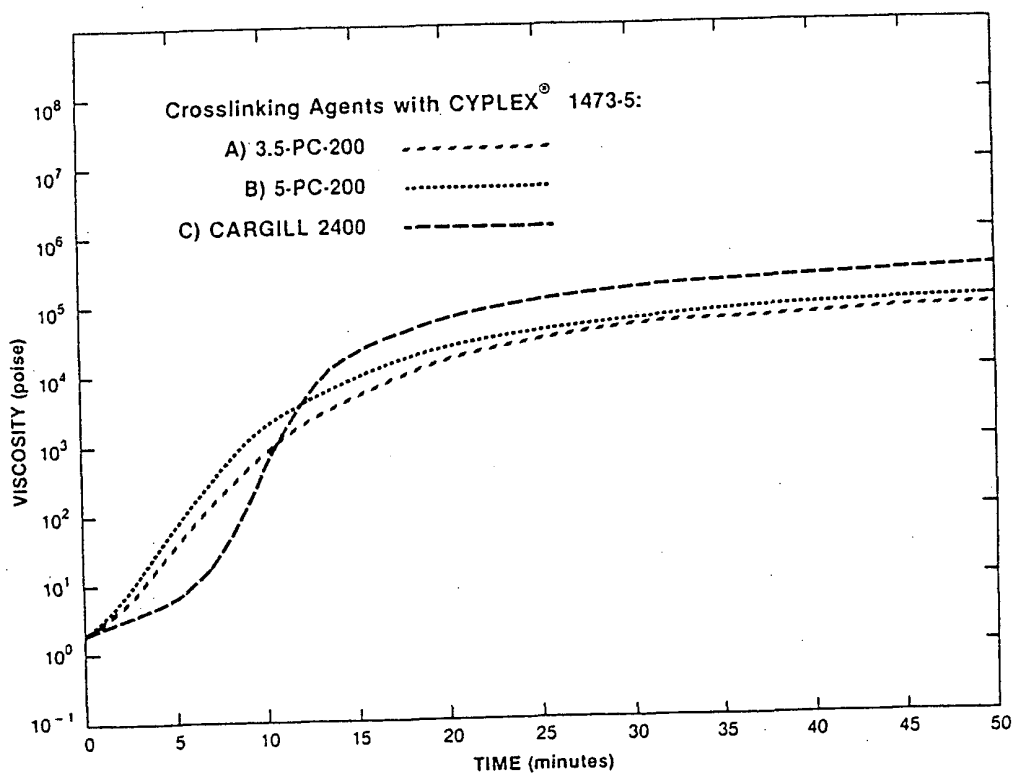


Figure 8. DMA isothermal cure profile, 160°C.

systems show overall superior resistance properties vs acid cured systems.

The deblocking temperature of a blocked isocyanate is primarily dependent on the acidity (pKa) of the blocking group. The lower the pKa of the blocking agent, the lower its deblocking temperature.^{7,8} In actual coating formulations, other factors, such as the backbone resin, catalysts etc. can also play a significant role in cure chemistry and therefore cure temperatures. However, it is generally agreed that alcohol blocked isocyanates require the highest cure temperatures, except for perhaps the recently reported case of acylurethanes.

In this regard, it is important to note that the cure temperatures of alkylcarbonylmethylated melamines are surprisingly similar to those of commercial ϵ -caprolactam blocked aliphatic isocyanates (see below).

DYNAMIC MECHANICAL SPECTROSCOPY

The cure behavior of carbonylmethylated melamines was investigated by Dynamic Mechanical Spectroscopy, which measures the viscoelastic properties of the resin system as it cures. Dynamic Mechanical Analysis (DMA) cure profiles were determined using a Rheometrics RMS configured as a parallel plate rheometer. The sample is subjected to oscillatory shear at 10 radians/second and a heating rate of 3°C/min.. It was found that an oversize lower parallel plate and a narrow (0.5mm) rheometer gap allows solvent to evaporate, but retains the sample. This adaptation allows direct measurement of solvent-containing resins without the necessity for prior solvent removal.

We have compared 5-PC-200, 3.5-PC-200 and Cargill 2400 (caprolactam blocked TMP adduct of isophorone diisocyanate) in polyester systems. Cure profile results expressed as dynamic viscosity (η^*) vs temperature are shown in Figure 7. The cure initiation temperatures for 3.5-PC-200 and 5-PC-200 are somewhat lower than for Cargill 2400. Elastic modulus (G') values suggest that carbonylmethylated melamines result in higher crosslink densities vs Cargill 2400. This indicates that lower crosslinker usage may be possible to obtain adequate crosslink densities. Isothermal cure, which provides more quantitative information on cure behavior, was carried out at 160°C. The results reported in Figure 8 show that all three systems are essentially equivalent showing nearly complete (ca. 90%) cure after 20 minutes. However, Cargill 2400 shows an initial delay of 5 to 7 minutes before cure begins. This behavior is a reflection of a higher cure onset, 170°C, observed in its cure profile.

CURE VOLATILES FROM 5-PC-200 COATINGS

5-PC-200 was evaluated in an acrylic system using JONCRYL® 500 acrylic polyol (available from S.C. Johnson and Son). The resin

TABLE IV CURE VOLATILES FROM 5-PC-200/JONCRYL®500
ACRYLIC POLYOL COATINGS*

	Formaldehyde (ppm)	n-Propyl Carbamate (ppm)	n-Propanol (ppm)
5-PC-200	<50	37+/-2	20 (detection limit)
Coating 1	22	190+/-20	50,000+/- 3,000
Coating 2	12	180+/-20	46,000+/- 3,000

* Catalyzed by 1% TBDAS

sample was placed on an aluminum tray, 1.7 x 10 cm, using a metal coil spreader to give an even coating. About 0.5 g of resin was placed on each tray to give an average film thickness after curing of 0.14 mm (0.006 inch). The resin was air dried for 19 hours at room temperature. Duplicate trays were made and dried at the same time.

The sample was cured in a Pyrex® glass tube (125 mL volume) placed in a tube furnace held at 180 +/- 2°C. The tube was flushed with compressed nitrogen gas regulated at 100 mL/min with a Tylan mass flow controller. The effluent gas passed through a fritted glass bubbler with 10.0 mL of Milli-Q purified water. After the experiment, the water in the bubbler was transferred to a glass jar and weighed. The water was analyzed for formaldehyde using an Ion Chromatography method.¹⁰ n-Propanol and n-propyl carbamate were analyzed by quantitative GC-MS. The results are summarized in Table IV.

As noted, 5-PC-200 crosslinker cures through the carbamate linkage with loss of propanol, presumably through an SN_2 type displacement mechanism (Figure 9).

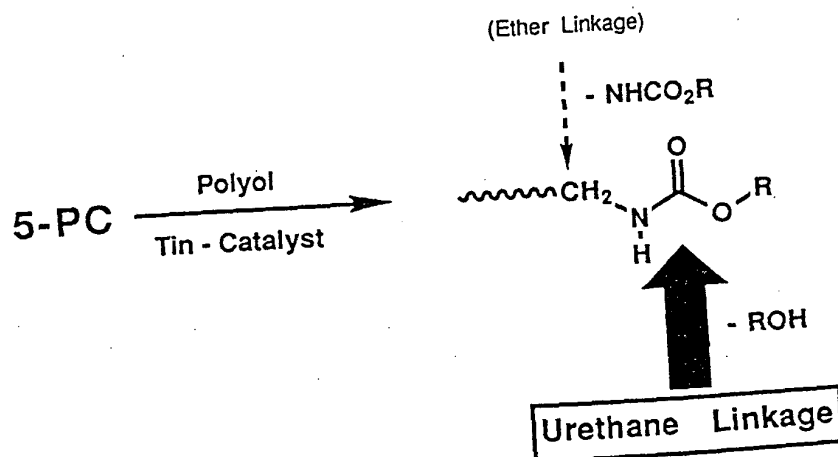


Figure 9. Cure mechanism.

The alternate mechanism involving formation of free isocyanates is less likely since attempts to produce polyfunctional isocyanates under these conditions were unsuccessful. We were able to detect low levels of NCO by IR at temperatures higher than 200°C. It should also be pointed out that though these resins can theoretically also crosslink via formation of ether linkages, experimental evidence indicates this pathway is relatively insignificant. Urethane linkage formation appears to be favored by a factor of 250 in the examples cited in Table IV. Furthermore, the resin system released only 12-22 ppm formaldehyde during cure as contrasted with HMMM and HMMM(oligomeric) which can typically release 4000 ppm formaldehyde based on total resin solids. The extremely low formaldehyde release from carbamylmethylated melamine resin indicates that the CH₂ group is more tightly bound than in alkoxyalkyl and methylolated melamine resins.

HIGH SOLIDS COATINGS

Coatings based on 5-PC-200, 3.5-PC-200 and 3.5-MC-200 with acrylic and polyester polyols were prepared and compared with conventional resins such as hexamethoxymethylated melamine (CYMEL®303 resin) and benzoguanamine resin (CYMEL®1123 resin) known to give good resistance properties. Both pigmented (TiO₂) and unpigmented formulations were prepared and coated on Bonderite® steel and cured. With the carbamylmethylated melamine systems, cure was carried out from 165-180°C for 20 minutes using tin catalyst TK-1 vs 125°C/20 min. and 180°C/20 min., for CYMEL 303 and CYMEL 1123 resins respectively. The latter resins were acid cured using CYCAT® 4040 catalyst (p-toluenesulfonic acid).

As Table V shows, a number of improved properties are obtained with the carbamylmethylated resins. Particularly outstanding with both acrylic and polyester-based coatings are resistance properties such as detergent and salt spray resistance. These properties are especially enhanced when formulated with small amounts of Epon® 1001 polyol (10%), affording in a number of cases over hundreds of hours of blister free coatings both in detergent and salt spray. Other properties of interest such as pencil hardness, Knoop hardness, reverse impact and T-bend are comparable to conventional resins and in some cases improved.

COIL COATINGS

5-PC-200 and 6-PC-100 resins have been evaluated in pigmented CYPLEX®1531 coil-coating formulations on steel and aluminum. These were compared to CYMEL 303 hexamethoxymethylmelamine resin, a widely used crosslinker in coil coatings. Coatings were cured at 260°C at a baking schedule of 130 sec. for steel and 90 sec. for aluminum. For the CYMEL 303 based system the same cure temperature was used, but with shorter times: 90 sec. for steel and 65 sec. for aluminum. TK-1 catalyst was used in the PC resins and p-TSA for the CYMEL 303 based system.

TABLE V RESISTANCE PROPERTIES OF 5-PC-200 vs CONVENTIONAL
CYMEL® 303 and CYMEL 1123 RESINS

	A	B	C	D
COMPOSITION				
Polyester polyol(a)	75	65	75	75
6-PC-100	15	25	--	--
CYMEL 303(b)	--	--	15	--
CYMEL 1123(c)	--	--	--	15
EPON 1001(d)	10	10	10	10
TBDAS(e)	1	1	--	--
P-TSA(f)	--	--	0.4	0.4
BONDERITE®1000CRS PROPERTIES				
Pencil hardness	2H-3H	4H-5H	2H-3H	H-2H
Knoop hardness KHN ₂₅	16	19.4	15.6	15.5
T-Bend	T-2	T-4	T-2	T-4
Reverse impact	160	160	160	150
Detergent Resistance				
Blister Code				
HRS.				
48	10	10	10	10
216	10	10	9-D	7-D
384	10	10	--	4-D
Salt-Spray exposure				
Blister Code, (Hrs)	10(46)	10(46)	10(46)	10(46)
Tape Pull mm	0	0	0	0
1080 hrs	10	10	4-D	2-F
Tape Pull mm	0	0	6	4

Blister Classification:

Scale of 1-10, with 10 meaning no blistering. The smaller the number, the larger the size of blister. F means few; D means dense; M means medium amount of blisters.

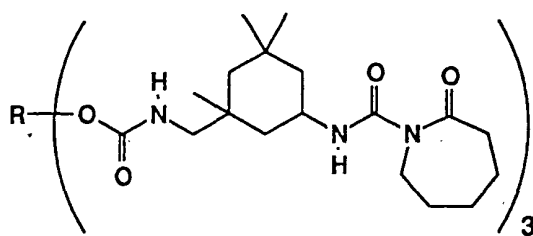
- a) American Cyanamid Company, CYPLEX® 1473-5 polyester polyol
- b) American Cyanamid Company, hexamethoxymethylmelamine
- c) American Cyanamid Company, alkoxymethylated benzoguanamine
- d) Shell Polymers, Inc.
- e) Tetrabutyl diacetoxystannoxane
- f) p-Toluenesulfonic acid

On Bonderite 1000 CRS steel, the 5-PC-200 coatings showed improved humidity, corrosion and detergent resistance over the conventional CYMEL 303 system but poorer T-bend (T-O vs T-2) and gloss. However, on Alodine® 1200S treated aluminum, a T-bend of T-O was obtained for all resin systems, with the 5-PC-200 resins still giving improved resistance properties and hardness (Table VI). This initial work clearly demonstrates the potential utility of the carbamylmethylated melamine resins, particularly where resistance properties are a primary requirement such as in appliance coatings.

Table VI COIL COATINGS: COMPARISON OF 5-PC-200 WITH CYMEL 303 RESIN

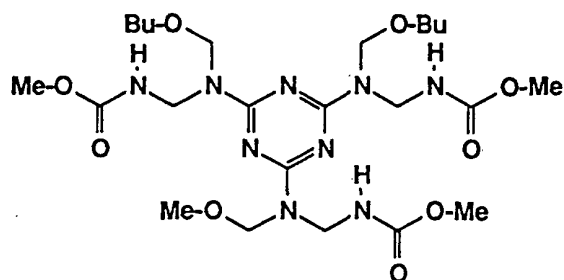
FORMULATIONS	CYMEL®303	5-PC-200
Polyester polyol ^a /crosslinker	85/15	80/20
TiO ₂ -600/TRS	80/100	80/100
CYCAT® 4040 (% on TRS)	0.5	--
TK-1 (% on TRS)	--	1.0
Baking Schedule	260°C/90 sec.	260°C/130sec.
<u>BONDERITE 1000 CRS</u>		
Film Properties		
Thickness, mil	0.96	0.92
Hardness, KHN ₂₅	13.7	17.2
Gloss, 20°	92	67
T-Bend	T-0	T-2
Reverse Impact	160+	120
Cleveland Humidity Resistance at 60°C		
Blister	{8-F (6days)	{9-F (6days)
Gloss 20°(retention)	{91(99%)	{64(95%)
Blister	{6-VD(40days)	{8-F(40days)
Gloss 20°(retention)	{14(15%)	{47(70%)
Salt Spray Resistance		
3 DAYS		
Blister	none	none
Rust, mm	0.125	0.125
Adhesion loss, mm	0.25	none
20 DAYS		
Blister	3-M	6-F
Rust, mm	1.0	1.0
Adhesion loss, mm	3.0	none
Detergent Resistance		
Blister (1 day)	2-F	6-M
Adhesion loss, mm from bottom of panel	10	1
<u>ALODINE 1200S ALUMINUM</u>		
Cure	260°C/65 sec.	260°C/90sec.
Thickness, mil	0.93	0.97
Hardness (KHN ₂₅)	10.7	13.5
Gloss, 20°	93	85
MEK resistance	200+/200+	200+/200+
T-Bend		
-original	T-0	T-0
-overbaked	T-3	T-2

^a) American Cyanamid Company, CYPLEX® 1531 polyester polyol



R = Polyol (Trimethylolpropane)

CARGILL 2400



3.5-MC-500

Figure 10. Powder coating crosslinkers.

POWDER COATINGS

In addition to the widely used triglycidyl isocyanurate (TGIC), powder coatings technology also utilizes caprolactam-blocked polyfunctional isocyanates. Though cure conditions vary somewhat between different formulations, it is generally agreed that caprolactam blocked isocyanates require a cure schedule of 160°/20 min. to produce commercially acceptable coatings. Higher temperatures at shorter bake cycles are also used for specialty niche applications. These materials are generally prepared by reacting caprolactam with isocyanate oligmers or isocyanate adducts of trimethylolpropane (TMP). Cargill 2400 curing agent supplied by Cargill is such a material used for light stable powder coatings.

We have compared 3.5-MC-500 with Cargill 2400 (Figure 10). Isothermal DMA cure profiles of the two resins at 160°C are quite similar, complete cure being achieved in about 20 minutes. Powder formulations were also prepared from mixtures containing the pigment, polyester, curing agent, leveling agent and catalyst (TK-1). Mixtures were homogenized, extruded and sieved to < 90 µm particle size and applied to Bonderite steel panels electrostatically. Though coatings are essentially cured at 160-170°C/20 min., increasing the temperature to 180-190°C results in improved surface quality. It should be noted, however, that volatile losses (loss of blocking group) during cure are expected to be minimal for 3.5-MC-500 since methanol is the predominant volatile component vs caprolactam for caprolactam blocked isocyanate derivatives.

CONCLUSIONS

Carbamylmethylated melamines provide a number of interesting new opportunities for the coatings industry. From a chemical standpoint these materials are alcohol-blocked "melamine isocyanates" which cure within the temperature range of commercially used caprolactam-blocked isocyanates. Their exceptional resistance properties (detergent and salt spray

resistance) make these resins particularly useful for high performance coatings where improved adhesion and resistance to chemicals is required. The resistance properties are further enhanced when low levels of epoxy polyol resins are used.

ACKNOWLEDGEMENT

Rheometric studies were performed by Dr. P.J. Achorn and Mr. N. Giannopoulos. Volatile emissions studies were performed by Drs. W.G. Haseltine, Teh-Lang Chang and J.E. McClure. Coatings studies were carried out by Messrs. K.J. Wu and R. Morris. We gratefully acknowledge their contributions to this work. We also thank Drs. L.L. Williams, N.J. Albrecht and G.G. Parekh for many fruitful discussions.

REFERENCES

1. (a) B. Singh, L.W. Chang, and P.S. Forgione, Tertiaryalkylurethanes and Isocyanates Derived Therefrom, U.S. Patent, 4,439,616, Mar. 27, 1984.
(b) R. W. Dexter, R. Saxon and D.E. Fiori, J. Coatings Technology, 58 (737), 43 (1986).
2. R.D. Cody, Polyurethane Conference, Milan, Italy, May, 1988.
3. L. Kapilow and R. Sammel, J. Coatings Technology, 59 (750), 39 (1987).
4. P.S. Forgione and B. Singh, Alkylcarbamylnmethylated Amino-Triazine Crosslinking Agents and Curable Compositions Containing the Same, U.S. Patent, 4,710,542, Dec.1, 1987.
5. P.S. Forgione and B. Singh, Beta-Hydroxyalkylcarbamylnmethylated Amino-Triazines and Curable Compositions Containing the Same, U.S. Patent 4,708,984, Nov. 24, 1987.
6. W. J. Blank, J. Coatings Technology, 51 (656), 61 (1979).
7. A. Williams, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 808 (1972); *ibid.*, 1244 (1973).
8. Z.W. Wicks, Jr., Proc. Org. Coatings, 3, 73 (1975); *ibid.*, 9, 3 (1981).
9. G. Brindoepeke, Proc. Twelfth Intl. Conference in Organic Coatings Science and Technology, 10, 1 (1988).
10. J.E. McClure, Analytical Letters, 21 (2), 253 (1988).
11. T. Anagnostou, J. Coatings Technology, 53 (673), 35 (1981).

